

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
30 August 2001 (30.08.2001)

PCT

(10) International Publication Number
WO 01/63021 A1

(51) International Patent Classification⁷: C30B 1/02

(21) International Application Number: PCT/KR01/00267

(22) International Filing Date: 22 February 2001 (22.02.2001)

(25) Filing Language: Korean

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
2000/8916 23 February 2000 (23.02.2000) KR
2001/8685 21 February 2001 (21.02.2001) KR

(71) Applicant (for all designated States except US): CERA-
COMP CO., LTD. [KR/KR]; 100, Galsan-Li, Tangjeong-
Myeon, Choongchung-Nam-Do, Asan-Si 336-840 (KR).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): LEE, Ho-Yong
[KR/KR]; 23-901, Hanyang-Apartment, 493, Apgu-
jeong-Dong, Kangnam-Ku, Seoul 135-110 (KR).
KIM, Jae-Suk [KR/KR]; Ka-A104, Hwasung-Villa,
1078-1, Namhyeon-Dong, Kwanak-ku, Seoul 151-080

(KR). LEE, Jong-Bong [KR/KR]; 195, 1-Ku, Dok-
jeong-Li, Ipjang-Myeon, Choongchung-Nam-Do,
Chunan-Si 330-823 (KR). HUR, Tae-Moo [KR/KR];
Ma-102, Poonglim-jootaek, 829-11, Seojeong-Dong, Ky-
onggi-Do, Pyeongtaek-Si 459-813 (KR). KIM, Doe-Yeon
[KR/KR]; 105-1207, Family-Apartment, 150, Moon-
jeong-Dong, Songpa-Ku, Seoul 138-200 (KR). HWANG,
Nong-Moon [KR/KR]; 101-305, Inheon-Apartment,
San-32, Bongchung-Dong, Kwanak-Ku, Seoul 151-050
(KR).

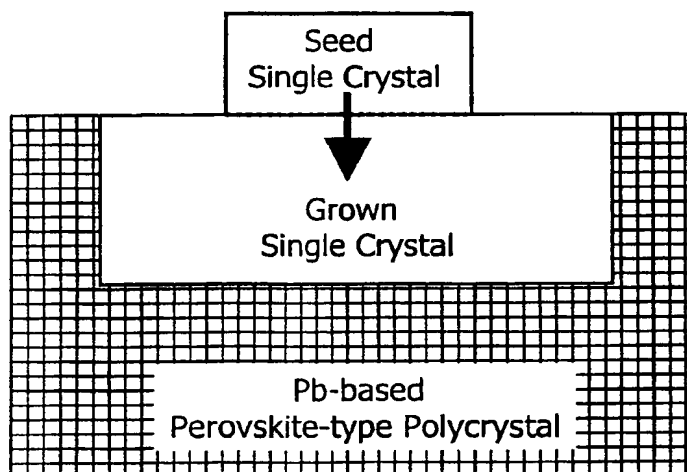
(74) Agent: KIM, Sun-young; 10th Floor, Korea Coal Center,
80-6, Susong-Dong, Chongro-Ku, Seoul 110-727 (KR).

(81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU,
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,
HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO,
NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM,
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian
patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European

[Continued on next page]

(54) Title: METHOD FOR SINGLE CRYSTAL GROWTH OF PEROVSKITE OXIDES



(57) Abstract: The invention relates to a method for growing single crystals of Perovskite Oxides. The method is characterized by comprising the steps of (a) contacting a Perovskite seed single with a Perovskite polycrystal and (b) heating the contacted crystals to grow the same structure as the single crystal into the polycrystal, the heating is controlled under conditions which abnormal grains growth is induced in the contacted portion while repressed in the inside of the polycrystal. The method for growing single crystals of Perovskite Oxides according to this invention has an advantage to provide an effective low cost in manufacturing process for single crystals by using usual heat-treatment process without special equipments. The method for growing single crystals of Perovskite Oxides according to this invention can be also applicable to other material systems showing abnormal grain growth behavior.



WO 01/63021 A1

including optical, piezoelectric, electric or mechanical field, etc., and the application fields will be extended with industry development.

The single crystals of undoped barium titanate and barium titanate solid solution are widely used as a material for piezoelectric devices and optical devices such as optical valve, optical interrupter, and phase-matching mirror, etc. and considered as a promising substrate material for various thin film elements. In Pb-type perovskite oxides, particularly, the single crystals of $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT), $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ (PMN-PT) or $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ (PZN), etc. and the solid solution thereof are considered as promising materials for electronic devices, because of their high dielectric and excellent piezoelectric properties such as remarkable electro-mechanical coupling factors.

The conventional methods for growing a single crystal of barium titanate (BaTiO_3), barium titanate solid solution, Pb-type perovskite and Pb-type perovskite solid solution require expensive facilities, however, involves many problems in producing a large amount of big single crystals because of extremely complicated process for growing the single crystals and have difficulty in the application because of the high expense. In particular, Pb-type perovskite oxides have serious problems because lead oxide (PbO) having a strong volatility volatilizes when single crystals grow. Further, the conventional methods for growing a single crystal of Pb-type perovskite oxides and the solid solution thereof necessarily require a melting process, and thus make the entire composition change and the phase of the perovskite unstable owing to the volatilization of PbO . Therefore, it is difficult to produce a single crystal having a desired size and property. In addition, it is difficult to produce in large quantities because of the difficulty in the production processes and the requirement of expensive facilities.

Since the emergence of Flux method for single crystal growth of (1-

x)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-xPbTiO₃(PMN-PT), the subsequent methods for single crystal growth have been developed such as the Bridgman Method, etc. However, these general methods such as Flux Method or Bridgman Method using a melting process, etc. present some problems in the production of PMN-PT single crystal in that it is difficult to
5 maintain the uniform composition of the growing single crystal owing to the volatilization of PbO during the melting process. Therefore, the processes require complex facilities and skilled functions and are difficult to produce single crystals in large quantities at low costs.

The production of single crystals of Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃(PZT) having an actually
10 applicable size by general liquid-state single crystal growth methods is considered to be impossible, because of the difficulty in repression of the strong volatilization of PbO and the separation to liquid phase and ZrO₂ during melting, i.e., Incongruent Melting. In case of the mass production of single crystals of PZT, which is one of materials having the most excellent piezoelectric property, the produced PZT can substitute for the
15 conventional piezoelectric polycrystal and materials for single crystals in various application fields.

Grain growth takes place during the step of sintering polycrystals, in which case only a few grains are sometimes rapidly grown in an abnormal manner relative to the most normal grains. It is appreciated that controlling the growth of such a few abnormal
20 grains in polycrystals may allow single crystal to be easily produced without a melting process.

A general method for single crystal growth using the melting process is called Liquid-state Single Crystal Growth (LSCG) method, and a method for single crystal growth by heat treatment of polycrystals is referred to as Solid-state Single Crystal
25 Growth (SSCG) method. The SSCG method has been suggested since the 1950's and

demonstrated as an effective method of preparing single crystals of a metal, which is limited to only a few types. It is however reported that the method has a difficulty in preparing single crystals large enough for practical use from an oxide, because the growth is too slow in grain growth and hard of controlling nucleation of abnormal grains.

5 Since the emergence of the Flux method for single crystal growth of barium titanate, the subsequent methods for single crystal growth of barium titanate have been developed such as Zone Melting method and the Top-Seeded Solution Growth (TSSG) method. The single crystals of barium titanate grown by the Flux method have a thickness of less than 1 mm and a diameter of several millimeters and thus actually
10 restrained in practical uses. It is known that the TSSG method, which has the advantages of the Flux method and the Czochralski method, is applicable to the growth of relatively large single crystals of barium titanate almost without residual stress. However, the TSSG method also requires complicate facilities and skilled functions and is inadequate as a method for preparing a large amount of single crystals at a low cost.

15 Meanwhile, there has been made an attempt to obtain single crystals by subjecting polycrystals of ferrite, barium titanate [BaTiO₃], aluminum oxide [Al₂O₃] and PMN-PT to heat treatment through Solid-State Single Crystal Growth(SSCG) Method. This method for single crystal growth involves sintering a powder impregnated with single crystals as seed single crystals or providing an interface between the polycrystals
20 and the seed single crystals, followed by heat treatment. Disadvantageously, the method is not suitable to preparing single crystals large enough for practical uses such as more than several mm because the growth of single crystals is retarded relative to the conventional Liquid-State Single Crystal Growth methods. Even though single crystals are produced by using abnormal grain growth phenomenon occurring in the polycrystal,
25 it is difficult to continue to grow single crystals because the abnormal grains of the

polycrystal repress the growth of the seed single crystals when the growing seed single crystals meet peripheral abnormal grains. Therefore, the conventional Solid-State Single Crystal Growth(SSCG) method is less advantageous than the conventional Liquid-State Single Crystal Growth method, in that it is difficult to produce single crystals having an actually applicable large size and the reproduction possibility is low because it is impossible to control the abnormal grain growths occurring inside the polycrystal by the method. In particular, in the case of PMN-PT, it is difficult to produce single crystals having a size of more than several mm because of the trouble in the control of abnormal grain growths in the polycrystal .

10 For single crystal growth of barium titanate [BaTiO_3], there is reported a method for preparing single crystals by adding particles having a (111) double twin plate or a seed forming agent to form a (111) double twin plate. However, this method also has problems in that it cannot produce single crystals without a (111) double twin plate and cannot produce in large quantities single crystals large enough for practical use at low costs because it is difficult to control secondary abnormal grain growth, create a single crystal and continue to grow only the single crystal.

15

DISCLOSURE OF THE INVENTION

It is, therefore, an object of the present invention is to overcome the problems of the conventional single crystal growth method (i.e., liquid-state single crystal growth method) requiring a melting process, and to provide a method for growing single crystals of undoped barium titanate, barium titanate solid solution, various perovskite oxides, including Pb-type perovskite such as PbTiO_3 (PT), $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT), $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN), $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$, $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZN) or $(1-x)\text{PZN}-x\text{PT}$ and perovskite oxide solid solution through Solid-State Single Crystal Growth(SSCG)

20

25

Method, by effectively controlling abnormal grain growths occurring in polycrystals, only by a general heating process without a special apparatus, thereby allowing the mass production of single crystals at low costs with high reproduction possibility.

To achieve the object of the present invention, there is provided a method for
5 growing single crystals of perovskite oxides, which show abnormal grain growths by means of heating, the method comprising the steps of (a) having a perovskite seed single crystal adjoined to a perovskite polycrystal; and (b) heating the combination of seed single crystal and the polycrystal to provide a continuous growth of the same structure as the seed single crystal in the polycrystal, the heating being carried out under the
10 condition that abnormal grain growths are induced in an interface between the polycrystal and the seed single crystal and are repressed inside the polycrystal.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

Fig. 1 is an illustration showing a perovskite seed single crystal adjoined to a
15 polycrystal of perovskite oxides in the method of the present invention;

Fig. 2 is microscopic photographs of samples obtained by sintering (a) a powder molded body having the composition formula of $(0.68)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(0.32)\text{PbTiO}_3$ and (b) a powder molded body having the composition formula of $(0.5)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(0.5)\text{PbTiO}_3$, at 1200 °C for 10 hours;

20 Fig. 3 is a microscopic photograph of a sample obtained by sintering a powder molded body having the composition formula of $(0.92)[(0.68)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(0.32)\text{PbTiO}_3]-(0.08)\text{MgO}$, at 1200 °C for 10 hours;

Fig. 4 is a microscopic photograph of a sample obtained by sintering a powder molded body having the composition formula of $(0.92)[(0.68)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(0.32)\text{PbTiO}_3]-(0.08)\text{PbO}$, at 1200 °C for 10 hours;

Fig. 5 is microscopic photographs of samples obtained by sintering powder molded bodies, which are (a) 2% Mg-deficient (-2Mg), (b) 1% Mg-deficient (-1Mg), (C) 0% Mg-deficient (0Mg) and (d) 1% Mg-extra (1Mg) in the composition formula of $(0.92)[(0.68)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(0.32)\text{PbTiO}_3]-(0.08)\text{PbO}$, at 1200 °C for 10 hours;

5 Fig. 6 is microscopic photographs of samples obtained by sintering powder molded bodies, which are (a) 2% Mg-deficient (-2Mg), (b) 1% Mg-extra (1Mg) in the composition formula of $(0.92)[(0.68)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(0.32)\text{PbTiO}_3]-(0.08)\text{PbO}$, at 1200 °C for 10 hours;

Fig. 7 is microscopic photographs of PMN-PT single crystals grown from
10 samples obtained by embedding a seed single crystal of BaTiO_3 , which is a plate-shaped crystal of (a) (100) side, (b) (110) side and (c) (111) side, in powder molded bodies further having 1% extra Mg (1Mg) in addition to the original Mg content in the composition formula of $(0.92)[(0.68)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(0.32)\text{PbTiO}_3]-(0.08)\text{PbO}$, and then heating the combination at 1200 °C for 10 hours;

15 Fig. 8 is a microscopic photograph of a PMN-PT single crystal (diameter: 1.5cm) grown from samples obtained by embedding a seed single crystal of BaTiO_3 in powder molded bodies further having 1% extra Mg (1Mg) in addition to the original Mg content in the composition formula of $(0.92)[(0.68)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(0.32)\text{PbTiO}_3]-(0.08)\text{PbO}$, and then heating the combination at 1200 °C for 20 hours;

20 Fig. 9 is microscopic photographs of samples obtained by sintering powder molded bodies having x value of (a) 0.6 and (b) 0.25 in the composition formula of $(0.9)[\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3]-(0.1)\text{PbO}$, at 1200 °C for 3 hours;

Fig. 10 is a microscopic photograph a sample obtained by embedding a seed single crystal of BaTiO_3 in a powder molded body having the composition formula of
25 $(0.9)[\text{Pb}(\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75})\text{O}_3]-(0.1)\text{PbO}$, and then sintering the combination at 1200 °C for 10

hours;

Fig. 11 is a microscopic photograph a sample obtained by embedding a seed single crystal of BaTiO_3 in a powder molded body having the composition formula of $(0.9)[\text{Pb}(\text{Zr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4})\text{O}_3]-(0.1)[(0.95)\text{PbO}-(0.05)\text{Cr}_2\text{O}_3]$, and then sintering the combination
5 at 1200 °C for 10 hours;

Fig. 12 is microscopic photographs of samples obtained by sintering powder molded bodies having the composition formula of (a) $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ and (b) $(0.7)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3-(0.3)\text{PbZrO}_3$, at 1200 °C for 1 hour;

Fig. 13 is a microscopic photograph showing a PZT single crystal grown from a
10 sample obtained by embedding a seed single crystal of BaTiO_3 , which is a plate-shaped crystal of (111) side, in a powder molded body having the composition formula of $(0.8)[\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3]-(0.2)\text{PbZrO}_3$, and then heating the combination at 1200 °C for 10 hours;

Fig. 14 is a microscopic photograph showing a single crystal grown from a
15 sample obtained by placing a small seed single crystal (diameter: 3 mm, thickness: 1.5 mm) on the edge of a polycrystal of barium titanate, and then heating the combination for 300 hours under the condition of a temperature gradient, which is 1350 °C on the side of the seed single crystal and a decreased temperature of slightly below 1350 °C on the opposite edge side of the sample;

20 Fig. 15 is a microscopic photograph showing the appearance of a sample prepared by placing a single crystal of barium titanate including a (111) double twin plate on a polycrystal of barium titanate, and then heating the combination for 15 hours at 1350 °C;

Fig. 16 is microscopic photographs showing the surface(a) and the cross section(b) of a sample prepared by placing a single crystal of barium titanate on a molded
25 body and then heating at 1350 °C for 50 hours, wherein the molded body is formed by

laminating in a row three powders(each thickness: 1.5 mm) having the composition formulas of $(99.9)\text{BaTiO}_3\text{-(}0.1\text{)MnO}_2\text{(mol\%)}$; $(99.9)\text{BaTiO}_3\text{-(}0.1\text{)NbO}_{2.5}\text{(mol\%)}$; and $(99.9)\text{BaTiO}_3\text{-(}0.1\text{)CeO}_2\text{(mol\%)}$.

5 BEST MODE FOR CARRYING OUT THE INVENTION

Hereinafter, preferred embodiments of a method for growing single crystals of perovskite oxides according to the present invention will be described in detail with reference to the accompanying drawings.

A method for growing single crystals of perovskite oxides according to this
10 invention includes adjoining a seed single crystal of perovskite oxides, which shows abnormal grain growths by means of heating, to a perovskite polycrystal and then heating the combination of seed single crystal and the polycrystal in order to allow the same structure as the seed single crystal to continue to be grown in the polycrystal. The single crystal of perovskite oxides obtained by the above method has the same composition as
15 the original polycrystal and the same structure as the seed single crystal. This single crystal is herein referred to "a single crystal having the composition of the polycrystal".

The single crystals having various compositions produced according to this invention can be used as a seed single crystal in another method. In other words, single crystals can be produced by adjoining a single crystal produced according to this
20 invention to a polycrystal, and then allowing a single crystal having the same structure as the seed single and the same composition as the polycrystal to continue to be grown. This recycling of single crystals can reduce the cost for production of single crystals.

Fig. 1 is an illustration showing a perovskite seed single crystal (the primary seed single crystal is a single crystal of barium titanate) adjoining to a polycrystal of perovskite
25 oxides in the method of the present invention.

As shown in Fig.1, the adjoining of a seed single crystal to a polycrystal includes placing the seed single crystal on the polycrystal or the powder molded body, embedding the seed single crystal in the powder molded body, or embedding the combination of the seed single crystal and the polycrystal in the powder molded body.

5 Further, the method according to this invention is characterized in that the growth of the seed single crystal is promoted by using a plate-shaped or a “ Γ ”-shaped seed single crystal and thus increasing the number of the adjoined side of the polycrystal and the seed single crystal.

In perovskite oxides, including Pb-type perovskite oxides, an abnormal grain
10 growth takes places by composition changes of powders, formations of temperature gradients or local additions of additives during heating, etc. In addition, the abnormal grain growth activating temperature, the size and the number of the abnormal grains are affected by the composition changes of the powders, the formation of temperature gradients or the local additions of additives, etc. In the method according to this
15 invention, the abnormal grain growth is repressed inside the polycrystal and is induced at the interface between the seed single crystal and the polycrystal by the composition changes of the powders, the formation of temperature gradients or the local additions of additives, etc., to grow single crystals having the same structure as the seed single crystal in the polycrystal. In particular, the abnormal grain growth in the polycrystal is
20 controlled by controlling the component ratio of the polycrystal or adding excess specific components of the polycrystal. Under the above conditions, the abnormal grain growth is repressed inside the polycrystal and is induced at the interface between the seed single crystal and the polycrystal through a heat treatment.

Further, the abnormal grain growth is controlled by continuing to heat the
25 combination of the seed single crystal and the polycrystal such that the temperature of

the interface of the seed single crystal and the polycrystal is higher than the temperature of the polycrystal inside, and thus inducing the growth at the interface between the seed single crystal and the polycrystal and repressing inside the polycrystal.

Further, additives for promoting an abnormal grain growth are added to the
5 interface between the seed single crystal and the polycrystal in heat treatment, so as to rapidly grow a single crystal having the same structure as the seed single crystal and having a large size enough for a practice use. Said additives for promoting an abnormal grain growth by lowering the abnormal grain growth activating temperature are preferably one or more additives selected from the group consisting of Al_2O_3 , B_2O_3 , CuO ,
10 GeO_2 , Li_2O_3 , P_2O_5 , PbO , SiO_2 and V_2O_5 .

The method for single crystal growth according to this invention is characterized in that a perovskite single crystal having a large size of more than several cm is produced by an abnormal grain growth occurring at the interface between a seed single crystal and a polycrystal, and is produced by adjoining the single crystal prepared above as a seed
15 single crystal to a polycrystal and then heating, to continue to grow a single crystal having the same structure as the seed crystal in the polycrystal.

In the method according to this invention, said heating temperature is slightly lower than the abnormal grain growth activating temperature so that only the seed single crystal can be grown while the abnormal grain growths of single crystals other than the
20 seed single crystal are repressed.

In the method according to this invention, the polycrystal of perovskite oxides is characterized in that one or more additives selected from the group consisting of BaO , Bi_2O_3 , CaO , CdO , CeO_2 , CoO , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , HfO_2 , K_2O , La_2O_3 , MgO , MnO_2 , Na_2O , Nb_2O_5 , Nd_2O_3 , NiO , PbO , Sc_2O_3 , SmO_2 , SnO_2 , SrO , Ta_2O_5 , TiO_2 , UO_2 , Y_2O_3 , ZnO , and
25 ZrO_2 to be solid-solved into perovskite structures are added to the polycrystal.

Further, the method according to this invention is characterized by further comprising the steps of, prior to the adjoining of the seed single crystal to the polycrystal, predetermining the crystal orientation of the seed single crystal, grinding a specific crystal face of the seed single crystal in the crystal orientation determined, and adjoining
5 the ground seed single crystal to the polycrystal to determine the crystal orientation of a single crystal to be grown in the polycrystal from the seed single crystal. This is based on that a single crystal to be grown in a polycrystal has the same crystal orientation as the seed single crystal.

A single crystal grown from a seed single crystal into a polycrystal has the same
10 shape as the polycrystal. Based on this theory, the method according to this invention is characterized by further comprising the step of: prior to the adjoining of the seed single crystal to the polycrystal, molding the polycrystal powder to a desired shape or processing the polycrystal into a complex shape, and then adjoining the shaped polycrystal to the seed single crystal, to produce a single crystal having a desired
15 complicated shape without a expensive and complex separate step for processing the single crystal.

Further, in the method according to this invention, the abnormal grain growth is induced at the interface between the seed single crystal and is repressed in the polycrystal by controlling the composition of the polycrystal, the temperature, the temperature
20 gradient and atmosphere, etc. In addition, the porosity and the pore shape of the polycrystal is controllable depending on heating temperature, heating atmosphere (e.g., air, oxygen or vacuum), heating pressure, the amount of liquid phase and additives. And, the polycrystals of various porosities and pore shapes make it possible to produce a single crystal having various pore structures. In addition, a single crystal in the perfectly
25 dense polycrystal can be grown into a large amount of perfectly dense single crystals free

from pores. Further, single crystals of perovskite oxides, e.g., barium titanate solid solution, Pb-type perovskite such as PbTiO_3 (PT), $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT), $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN), $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$, $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZN) or $(1-x)\text{PZN}-x\text{PT}$, etc., or Pb-type perovskite oxide solid solution, etc. can be produced in large quantities at low costs by
5 using a large single crystal of barium titanate having a size of more than 20 x 20mm as a seed single crystal, though the produced single crystals have different compositions from that of the seed single crystal.

Hereinafter, preferred embodiments of a method according to the present invention will be described in detail.

10 Following Examples 1 to 8 relate to observations of abnormal grain growths induced by heating polycrystals of $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $(x)\text{PbTiO}_3$ type oxides, which have a particularly excellent piezoelectric property among single crystals of Pb-type perovskite oxides, with a change of the component ratio of the polycrystal or with an addition of an extra specific component. Firstly, $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $(x)\text{PbTiO}_3$ powder
15 was prepared by the Columbite precursor method. The preparing process of the powder was as follows: magnesium niobate (MgNb_2O_6) was prepared by ball-milling magnesium carbonate hydroxide ($4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) and niobium oxide (Nb_2O_5) powders in ethanol, and then calcining them at 1100°C for 4 hours. Finally, $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $(x)\text{PbTiO}_3$ powder was prepared by mixing the calcined magnesium niobate with PbO and
20 TiO_2 powder, ball-milling the mixture and then calcining it at 850°C for 4 hours. $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $(x)\text{PbTiO}_3$ powders having different x values in the composition formula were prepared by controlling the ratio of magnesium niobate and titanium dioxide. Powder molded bodies (the diameter: 10mm, height: 2mm) were prepared by uniaxial pressure molding. Then, the powder molded bodies were subjected to CIP (Cold Isostatic
25 Pressing) at the pressure of 200MPa. They were sintered on a platinum (Pt) plate in double

platinum crucibles, and atmosphere powders such as lead zirconate (PbZrO_3 [PZ]) and PbO powder were placed around the sample to repress the volatilization of PbO during sintering.

5 <Example 1>

Fig. 2 is microscopic photographs of samples obtained by sintering (a) a powder molded body having the composition formula of $(0.68)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(0.32)\text{PbTiO}_3$ and (b) a powder molded body having the composition formula of $(0.5)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(0.5)\text{PbTiO}_3$, at 1200 °C for 10 hours. These results demonstrate that the types of grain growths are changed according to the content change of PMN and PT. A normal grain growth with a uniform distribution of grain size occurs in the case of (a), i.e., $x=0.32$ ($\text{PMN}/\text{PT}=63/32$), while an abnormal grain growth occurs in the case of (b), i.e., $x=0.5$ ($\text{PMN}/\text{PT}=5/5$). In other words, an abnormal grain growth occurs when x value in the composition formula of $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(x)\text{PbTiO}_3$, i.e., the ratio of PbTiO₃, is more than a specific value.

 <Example 2>

In $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(x)\text{PbTiO}_3$ type, MPB(Morphotropic Phase Boundary), which is a boundary of a tetragonal phase and a rhombohedral phase has a composition close to the composition of $(0.68)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(0.32)\text{PbTiO}_3$. It was reported that the MPB composition shows an excellent piezoelectric property. In this Example, a powder having the MPB composition of $(0.68)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(0.32)\text{PbTiO}_3$ was prepared by the Columbite precursor method according to Example 1. However, contrary to Example 1, excess Mg, Pb, Nb and Ti, respectively, were added during the preparation of the powder. The results were shown in Fig. 3 and Fig. 4.

Fig. 3 is a microscopic photograph of a sample obtained by sintering a powder molded body having the composition formula of $(0.92)[(0.68)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(0.32)\text{PbTiO}_3]-(0.08)\text{MgO}$, at 1200 °C for 10 hours. This composition further comprises the extra MgO of 8mol% relative to the original composition of $(0.68)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(0.32)\text{PbTiO}_3$. When an excess MgO was not added or the amount of the added MgO is slight, a normal grain growth occurred. But, when an excess MgO of more than a specific amount was added, an abnormal grain growth occurred as shown in Fig. 3. The determination of whether an abnormal grain growth occurs is based on that an abnormal grain is three times as large as the average size of matrix grains and the abnormal grain shows bimodal distribution of grain size.

Fig. 4 is a microscopic photograph of a sample obtained by sintering a powder molded body having the composition formula of $(0.92)[(0.68)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(0.32)\text{PbTiO}_3]-(0.08)\text{PbO}$, at 1200 °C for 10 hours. This composition further comprises the extra PbO of 8 mol% relative to the original composition of $(0.68)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(0.32)\text{PbTiO}_3$. When an excess PbO was not added or the amount of the added PbO was slight, a normal grain growth occurred like the preceding Fig. 2(a). But, when an excess PbO was added, an abnormal grain growth occurred as shown in Fig. 4. As the amount of the added PbO increases, the number of the abnormal grains per unit area decreases, while the average size of the abnormal grains increases.

An abnormal grain growth did not occur when an excess Nb and Ti were added to $(0.68)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(0.32)\text{PbTiO}_3$ powder, and then the powder was heated. This result demonstrates that the excess addition of only specific components among components of a polycrystal can induce an abnormal grain growth.

The above Examples 1 and 2 show that an abnormal grain growth occurs when x value of the composition formula of $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(x)\text{PbTiO}_3$ type is more than a specific value, i.e., when the composition ratio of the components of the polycrystal is changed or a specific component of the polycrystal such as MgO or PbO is added in excess. This Example relates to the observation of the behaviors of the grain growths occurring when the Mg contents of a powder are higher or lower than that of the original composition of $(0.68)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(0.32)\text{PbTiO}_3$ powder to which an excess PbO was added. $(0.68)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(0.32)\text{PbTiO}_3$ powders were prepared by the above Examples 1 and 2. The Mg contents of the powders are controlled from 15% Mg-deficient content to 15% Mg-extra content.

Fig. 5 is microscopic photographs of samples obtained by sintering powder molded bodies, which are (a) 2% Mg-deficient (-2Mg), (b) 1% Mg-deficient (-1Mg), (c) 0% Mg-deficient (0Mg) and (d) 1% Mg-extra (1Mg) in the composition formula of $(0.92)[(0.68)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(0.32)\text{PbTiO}_3]-(0.08)\text{PbO}$, at 1200 °C for 10 hours.

Under the above respective condition, the powders were heated. As a result, abnormal grain growths were observed only in the case of (b) and (c). In other words, abnormal grain growths were observed in the case of 1% Mg-deficient composition and 0% Mg-deficient composition. But, abnormal grain growth did not occur and growth of matrix grains was very limited, when the Mg content was more deficient than 1% such as (a). Thus, both abnormal grain growths and matrix grain growths are repressed when the Mg content is lower than a specific value, i.e., the Nb content is excess. But, when an excess Mg was added such as in (d), according as the number of the grown abnormal grains increased, the sizes of the grains decreased, while the growth of matrix grains was promoted, thus the result showed an uniform distribution of grain sizes.

A seed single crystal of BaTiO_3 was placed in said powders of Fig. 5, followed by

being heated at 1200°C for 10 hours (Fig. 6). In Fig. 6(a), i.e., a composition of which the Mg content is more than 1% deficient, both an abnormal grain growth and a seed single crystal growth did not occur. In the samples of Fig. 5(b) and 5(c), an abnormal grain growth and a seed single crystal growth occurred with showing large size differences between the abnormal grains and the matrix grains. However, the abnormal grains blocked the seed single crystal growth when the abnormal grains met the seed single crystal. Therefore, the seed single crystal could not grow to more than a specific size and captured the abnormal grains. As a result, the quality of the seed single crystal became deteriorated. In Fig.6(b), i.e., a composition of which the Mg content is more than 1% excess, the seed single crystal rapidly grew and the entire grain size distribution was uniform and the sizes of the abnormal grains were small. Thus, the abnormal grains did not block the seed single crystal growth, and the abnormal grains were not captured into the seed single crystal. Therefore, preferably, both MgO and PbO of more than a specific amount must be added, so as to grow effectively PMN-PT single crystal of MPB composition.

<Example 4>

A growth rate of a seed single crystal in a polycrystal largely depends on the crystal orientation of the seed single crystal. In this example, (0.92)[(0.68)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-(0.32)PbTiO₃]- (0.08)PbO powder further comprising 1% excess Mg was prepared as shown in Example 3 and then a seed single crystal of BaTiO₃, which is a plate-shaped crystal having a different crystal orientation, was placed in the powder, followed by being heated.

Fig. 7 is microscopic photographs of PMN-PT single crystals grown from samples obtained by embedding a seed single crystal of BaTiO₃, which is a plate-shaped

crystal of (a) (100) side, (b) (110) side and (c) (111) side, in powder molded bodies further having 1% extra Mg (1Mg) in addition to the original Mg content in the composition formula of $(0.92)[(0.68)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(0.32)\text{PbTiO}_3]-(0.08)\text{PbO}$, and then heating the combination at 1200 °C for 10 hours. The photographs show the

5 interface between the seed single crystal of BaTiO_3 and the grown PMN-PT single crystal. As shown in the photographs, though a single crystal of BaTiO_3 has a different composition from PMN-PT single crystal, the single crystal of BaTiO_3 functions as a seed single crystal to grow a PMN-PT crystal. The reason is that a single crystal of BaTiO_3 can continue to grow into a PMN-PT polycrystal because it is chemically stable

10 in PbO-based liquid phase and the lattice constant thereof is similar to that of PMN-PT. In Fig. 7(a), which used a single crystal of BaTiO_3 being a plate-shaped crystal of (100) side as a seed single crystal, the growth side maintains (100) side while the growth rate was very low such as 20 $\mu\text{m}/\text{h}$. But, when single crystals of BaTiO_3 of (110) side and (111) side were used as a seed single crystal, the growth rate is higher than that of (100)

15 side such as 100 to 300 $\mu\text{m}/\text{h}$. However, a triangle-shaped single crystal grew because the growth side could not be maintained, when (111) side was used. Thus, in this case, wide PMN-PT single crystal could not be produced. When (110) side was used, the growth rate is high and wide PMN-PT single crystal could be produced.

Fig. 8 is a microscopic photograph of a PMN-PT single crystal (diameter: 1.5cm) grown from samples obtained by embedding a seed single crystal of BaTiO_3 in powder molded bodies further having 1% extra Mg (1Mg) in addition to the original Mg content in the composition formula of $(0.92)[(0.68)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(0.32)\text{PbTiO}_3]-(0.08)\text{PbO}$, and then heating the combination at 1200 °C for 20 hours. This photograph shows a PMN-PT single crystal having a diameter of more than 1.5cm in the middle of the

25 sample surface. This demonstrates that a PMN-PT single crystal having a diameter of

more than 1.5cm can be produced by short heat treatment of only 20 hours. Further, a PMN-PT single crystal growth from a seed single crystal could be observed, when a plate-shaped seed single crystal of barium titanate was placed on a powder sintered body of $(0.92)[(0.68)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(0.32)\text{PbTiO}_3]-(0.08)\text{PbO}$, followed by being heated at 1200°C for 20 hours. Therefore, a seed single crystal could rapidly grow into a polycrystal when the seed single crystal was placed on the powder molded body, as well as being embedded in the powder molded body. The use of a seed single crystal such as “ Γ ”-shaped crystal enables a faster single crystal growth than that of a plate-shaped single crystal, because the interface between the seed single crystal and the polycrystal is increased and thus the number of the growth faces is increased.

The above Examples 1 to 4 demonstrate that an abnormal grain growth can occur in $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(x)\text{PbTiO}_3$ type when x value of the composition formula is more than a specific value, i.e., the component ratio of the polycrystal is changed, or an excess specific component such as PbO or MgO are added. In other words, the behavior of an abnormal grain growth can be changed according to the ratio of Pb, Mg, Nb and Ti and additives. Therefore, the method for optimizing the growth of a PMN-PN single crystal is to change the composition ratio of the respective components of PMN-PN and to add an excess specific component. The single crystals of PMN-PT produced by these manners can be used as a seed single crystal, in order to produce various single crystals of $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$, which have same components as one another, but have different PMN/PT from one another at low costs.

<Example 5>

The regulation of powder compositions (the ratio of the components, the kind and content of an additive), sintering temperature, sintering atmosphere (air, oxygen or

vacuum), pressure sintering, the amount of a liquid state, atmospheric powders and the sealing state of a crucible, which effect the densification of a sintered body of Pb-type perovskite oxides, enables the change of the porosity and pore shape of the sintered body. The porosity and pore shape of a polycrystal directly affect the porosity and pore shape of a grown single crystal, because the pores of the polycrystal are trapped in the single crystal during the growth of the single crystal. Therefore, if the porosity of a polycrystal is controlled, single crystals without pores, single crystals with pores, or single crystals having various pore sizes or shapes can be produced.

Following Table 1 shows the relative densities of the sintered bodies produced by adding an excess PbO and MgO to $(0.68)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(0.32)\text{PbTiO}_3$ powder having MPB composition, followed by sintering the powder at 1200°C for 1 hour.

[Table 1]

MgO \ PbO	0	2	8
0	98	96	93
1	97	97	94
8	97	98	94

As shown in Table 1, an excess MgO and PbO were added to the $(0.68)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(0.32)\text{PbTiO}_3$ powder and then the powder was heated. As a result, it was observed that the microstructure such as the density and grain size of the sintered body changed continuously. The relative density of the sintered body without an addition of MgO or PbO was about 98%, but the relative density with an excess addition of 8mol% PbO was reduced to 93%. According to the increase of the addition amount of PbO, the density of the sintered body was continuously reduced and the pore size was increased. But, according to the increase of the addition amount of MgO, the density of the sintered body was gradually increased and the pore size was reduced, unlike PbO.

When an excess MgO was not added or the excess addition amount of MgO was not large, PMN-PT single crystal could be grown from a seed single crystal only in a composition to which many excess PbO were added. The produced single crystal had a low density of about 94%, since the density of the polycrystal was low. But, when the
5 excess addition amount of MgO was large, PMN-PT single crystal could be grown from a seed single crystal even in a composition to which a little PbO was added. The produced single crystal had a density of more than 97%, since the density of the polycrystal was high.

The production of a polycrystal having a high relative density of more than 99%
10 was carried out by pressure-sintering the powders having the composition of Table 1 at the pressure of 50Mpa in vacuum, for densification. The composition to which the small amount of excess PbO is added can be more easily densified than the case of the large amount. But, in this case, the seed single crystal was not grown or the growth rate was less than 50 $\mu\text{m}/\text{h}$, which is too late. However, when sufficient excess PbO and MgO were
15 added to the polycrystal, a single crystal having a high relative density of more than 99% could be produced. Further, the production of a very dense PMN-PT single crystal could be carried out by primarily pressure-sintering a polycrystal to prepare a sintered body having a high density, and then secondly heating the adjoined combination of the compacted polycrystal and a seed single crystal of barium titanate. PMN-PT single
20 crystals having a desired various porosities, e.g., a single crystal comprising pores of several % or a perfectly dense single crystal, can be produced according to this method in large quantities at low costs.

<Example 6>

25 In this Example, the production of PZT single crystal was carried out by changing

the component ratio of $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT), which is most generally used as a piezoelectric material, or by adding a specific component of PZT or an additive to the PZT, in order to induce an abnormal grain growth. The preparation of PZT powders was carried out by ball-milling PbO , ZrO_2 and TiO_2 powders in ethanol and then by calcining the powders at 800°C for 4 hours. Further, $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ powders having various x values were produced by the control of the rate of ZrO_2 and TiO_2 . Powder molded bodies (diameter : 10mm, height : 3mm) were produced by uniaxial pressure molding, and then the produced powder molded bodies were subjected to CIP (Cold Isostatic Pressing) at the pressure of 200MPa. Then, they were sintered on a platinum plate in double platinum crucibles, and atmospheric powders such as lead zirconate (PbZrO_3 [PZ]) and PbO powder were placed around the sample to repress the volatilization of PbO during sintering.

Fig. 9 is microscopic photographs of samples obtained by sintering powder molded bodies having x value of (a) 0.6 and (b) 0.25 in the composition formula of $(0.9)[\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3]-(0.1)\text{PbO}$, at 1200°C for 3 hours. When $x=0.6$ (a), a normal grain growth having a uniform grain size distribution took place. But, when the PT content was more than a specific amount, e.g., the composition in which $x=0.25$ (b), an abnormal grain growth occurred under the addition condition of excess PbO . Therefore, it was demonstrated that an abnormal grain growth occurs when excess PbO is added to a specific composition of $[\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3]$ in which x , i.e., the composition rate of PbTiO_3 is higher than a specific value.

Fig. 10 is a microscopic photograph a sample obtained by embedding a seed single crystal of BaTiO_3 in a powder molded body having the composition formula of $(0.9)[\text{Pb}(\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75})\text{O}_3]-(0.1)\text{PbO}$, and then sintering the combination at 1200°C for 10 hours. When the composition rate of PbZrO_3 , i.e., x value was more than a specific value,

an abnormal grain growth and seed single crystal growth were not occurred. But, when $x=0.25$ (Fig. 10), both an abnormal grain growth and a seed single crystal growth occurred.

Fig. 11 is a microscopic photograph a sample obtained by embedding a seed single crystal of BaTiO_3 in a powder molded body having the composition formula of $(0.9)[\text{Pb}(\text{Zr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4})\text{O}_3]-(0.1)[(0.95)\text{PbO}-(0.05)\text{Cr}_2\text{O}_3]$, and then sintering the combination at 1200°C for 10 hours. When Cr_2O_3 as well as the PZT components, i.e., PbO , ZrO_2 and TiO_2 are added to the PZT in which $x=0.6$, abnormal grain growths were promoted and the seed single crystal was grown.

In this Example, it was demonstrated that an abnormal grain growth in $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT) depends on an increase of the PbTiO_3 content of PZT powder and an addition of additives, e.g., PbO , B_2O_3 , CoO , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 , MnO , MoO_3 , Nb_2O_5 , NiO , V_2O_5 , WO_3 or ZnO . If x value is too large in $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ to show an abnormal grain growth, an addition of additives for induction of an abnormal grain growth enables an abnormal grain growth and the seed single crystal growth. If x value is so small that abnormal grain growths over-occur, an addition of additives for repression of an abnormal growth enables the control of an abnormal grain growth and the seed single crystal growth.

According to the present invention, the production of PZT single crystal was carried out by controlling the ratio of Pb, Zr and Ti in the composition formula of $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ or adding an additive for induction or repression of abnormal grain growths, followed by heating. In this method, the size of PZT single crystal is in proportion to the size of the seed single crystal. For example, PZT single crystal having a size of more than several cm can be produced in large quantities at low costs by using a seed single crystal having a size of more than several cm.

<Example 7>

In this example, in order to induce an abnormal grain growth in $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$, power molded bodies were produced by mixing $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ powder having the size of 100nm with PbZrO_3 powder. Powder molded bodies (diameter : 10 mm, height : 3mm) were produced by uniaxial pressure molding, and then the produced power molded bodies were subjected to CIP(Cold Isostatic Pressing) at the pressure of 200MPa. Then, they were sintered on a platinum plate in double platinum crucibles, and lead zirconate ($\text{PbZrO}_3[\text{PZ}]$) as an atmospheric powder was placed around the sample to repress the volatilization of PbO during sintering.

Fig. 12 is microscopic photographs of samples obtained by sintering powder molded bodies having the composition formula of (a) $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ and (b) $(0.7)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3-(0.3)\text{PbZrO}_3$, at 1200 °C for 1 hour. An abnormal grain growth did not occur in $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ composition, but began to occur with an addition of more than specific amount of PbZrO_3 and very actively occurred with an addition of more than 30mol% of PbZrO_3 .

Fig. 13 is a microscopic photograph of a sample obtained by embedding a seed single crystal of BaTiO_3 , which is a plate-shaped crystal of (111) side, in a powder molded body having the composition formula of $(0.8)[\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3]-(0.2)\text{PbZrO}_3$, and then heating the combination at 1200 °C for 10 hours. In the composition to which PbZrO_3 is added in small amount, e.g., Fig. 12(a), both an abnormal grain growth and a seed single crystal growth did not occur. But, in the composition to which PbZrO_3 is added in more than a specific amount inducing an abnormal grain growth, e.g., Fig. 13, the same structure as the seed single crystal was continuously grown into the PZT polycrystal and PZT single crystal was obtained.

When a grain growth was promoted in $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT) by a powder having

a nano size, an abnormal grain growth occurred with an addition of PbZrO_3 and the seed single crystal was grown. The use of a powder having a nano size in the present method enables an abnormal grain growth and the production of PZT having a large x value.

5 <Example 8>

Fig. 14 is a microscopic photograph showing the appearance of a sample prepared with a small seed single crystal of barium titanate (diameter: 3 mm, thickness: 1.5 mm) placed on the edge of a polycrystal of barium titanate, which was prepared by pressing a powder molded body(25g) having the size of 40 x 40 x 7mm at 200MPa, and subjected to
10 300 hours of heat treatment with a temperature gradient such that the temperature is 1350 °C on the side of the seed single crystal and decreased to a temperature slightly below 1350 °C on the opposite edge side of the sample. The temperature gradient had the polycrystal side be in less than the second abnormal grain growth activation temperature, thus an abnormal grain growth did not occur in the polycrystal. But, the same structure as
15 the seed single crystal, which initiated the growth at less than the second abnormal grain growth activation temperature, continued to grow into the polycrystal and thus a single crystal having a size of more than length 25mm x width 25mm x height 5mm was produced

This example demonstrates that the formation of a temperature gradient, which
20 have the temperature of a seed single crystal high and the temperature of a polycrystal low, in the adjoined combination of the seed single crystal and the polycrystal, enables the growth of a single crystal.

 <Example 9>

25 Fig. 15 is a microscopic photograph showing the appearance of a sample prepared

with a single crystal of barium titanate including a (111) double twin plate placed on a polycrystal of barium titanate (diameter: 15mm, height: 7mm) and subjected to 15 hours of a heat treatment at 1350 °C. When a single crystal of barium titanate comprising a defect such as a (111) double twin plate was used as a seed single crystal, the single
5 crystal grown from the seed single crystal also comprised a (111) double twin plate as shown in Fig. 15. In this case, the growth rate of the single crystal with a defect was faster than that of the single crystal without a defect in the polycrystal. Therefore, this example demonstrated that a defect such as a (111) double twin plate promotes the growth of a single crystal into a polycrystal. In this example, a small single crystal of
10 barium titanate including a (111) double twin plate was adjoined to a polycrystal of barium titanate. As a result, a large single crystal of barium titanate could be produced and a larger single crystal of barium titanate could be rapidly produced using the produced large single crystal of barium titanate with a (111) double twin plate as a seed single crystal.

15

<Example 10>

Fig. 16 is microscopic photographs showing the surface (a) and the cross section (b) of a sample prepared by placing a single crystal of barium titanate on a molded body and then heating at 1350 °C for 50 hours, wherein the molded body is formed by
20 laminating in a row three powders(each thickness: 1.5 mm) having the composition formulas of $(99.9)\text{BaTiO}_3\text{-(}0.1\text{)MnO}_2\text{(mol\%)}$; $(99.9)\text{BaTiO}_3\text{-(}0.1\text{)NbO}_{2.5}\text{(mol\%)}$; and $(99.9)\text{BaTiO}_3\text{-(}0.1\text{)CeO}_2\text{(mol\%)}$ and then subjecting to CIP at 200MPa. Firstly, the seed single crystal of barium titanate began to grow into the layer comprising MnO_2 . Then, it continued to grow into the layer comprising $\text{NbO}_{2.5}$ and CeO_2 . As a result, a single
25 crystal of barium titanate solid solution with a continual composition variation, which is

composed of four layers, i.e., undoped barium titanate, Mn solid solution, Nb solid solution and Ce solid solution was produced. As described above, the SSCG method is more advantageous than the general LSCG method in that the SSCG method enables the production of a single crystal having a composition gradient unlike the LSCG method.

5 As described above, the method for growing single crystals of perovskite oxides according to the present invention has some advantages to provide a manufacturing process for single crystals such as undoped single crystals of barium titanate, single crystals of barium titanate solid solution, single crystals of Pb-type perovskite and single crystals of Pb-type perovskite solid solution by using a general and simple heat treatment
10 method without special equipments or skilled functions, as a result of which a large amount of single crystals large enough for practical uses of more than several cm can be produced at a low cost. The method also enables production of single crystals having various additive contents by using a sintered body of the polycrystal with various additives added thereto. This method for growing single crystals of barium titanate and
15 barium titanate solid solutions according to the present invention allows a growth of single crystals without a limitation in the size of the single crystal and provides high reproducibility of the single crystals with a composition gradient. The method also makes it possible to control the porosity of the single crystal, and the size and shape of pores, and prepare a complex single crystal from a polycrystal of a desired shape adjoined to the
20 seed single crystal by heat treatment without a complicate step of processing a single crystal. This method of the present invention is efficient in the economical aspect because the final single crystals can be reused as a seed single crystal to produce various seed single crystals at a low cost, and also applicable to other systems showing an abnormal grain growth as well as barium titanate, barium titanate solid solutions, Pb-type
25 perovskite and Pb-type perovskite solid solution.

WHAT IS CLAIMED IS:

1. A method for growing single crystals of perovskite oxides, which show abnormal grain growths by means of heating, the method comprising the steps of:
 - 5 (a) having a perovskite seed single crystal adjoined to a perovskite polycrystal; and
 - (b) heating the combination of the seed single crystal and the polycrystal to provide a continuous growth of the same structure as the seed single crystal in the polycrystal, the heating being carried out under the condition that
10 abnormal grain growths are induced at the interface between the polycrystal and the seed single crystal and are repressed inside the polycrystal.
2. The method as claimed in Claim 1, wherein the heating of said step (b) is carried out under the condition that the ratio of the components of the perovskite polycrystal is
15 controlled.
3. The method as claimed in Claim 1, wherein the heating of said step (b) is carried out under the condition that specific components of the perovskite polycrystal are added in excess of the original composition.
20
4. The method as claimed in Claim 1, wherein the heating of said step (b) is carried out under the condition that a temperature gradient is formed such that the temperature of the single crystal side is high and the temperature of the polycrystal side is low.
- 25 5. The method as claimed in Claim 1, wherein the heating of said step (b) is carried

out under the condition that additives for promoting abnormal grain growths are locally added to the combination of the seed single crystal and the polycrystal.

6. The method as claimed in Claims 2 or 3, wherein the polycrystal is a Pb-type perovskite polycrystal in which abnormal grain growths occur by a change of the ratio of the components or an excess addition of specific components.

7. The method as claimed in any one of Claims 1 to 5, wherein the step (a) includes placing the seed single crystal on the polycrystal or a powder molded body of perovskite oxides; or embedding the seed single crystal in the powder, and then performing a molding process; or adjoining the polycrystal to the seed single crystal, and then embedding the combination of the polycrystal and the seed single crystal in the powder and then performing a molding process.

8. The method as claimed in any one of Claims 1 to 5, wherein the seed single crystal of the step (a) is the perovskite single crystal produced by the said methods.

9. The method as claimed in Claim 6, wherein the seed single crystal is a single crystal of barium titanate or perovskite having the same crystal structure as barium titanate.

10. The method as claimed in any one of Claims 1 to 5, further comprising the step of:

prior to the step (a), predetermining the crystal orientation of the seed single crystal, grinding a specific crystal face of the seed single crystal in the crystal orientation determined, and adjoining the ground seed single crystal to the polycrystal to determine

the crystal orientation of a single crystal to be grown into the polycrystal from the seed single crystal.

11. The method as claimed in any one of Claim 1 to 5, further comprising the step of:
5 prior to the step (a), molding the polycrystal powder to a desired shape or processing the polycrystal into a complex shape, and then adjoining the shaped polycrystal to the seed single crystal, to produce a single crystal having a desired shape without a separate step for processing of the single crystal.
- 10 12. The method as claimed in any one of Claim 1 to 5, further comprising the step of:
prior to the step (a), preparing a polycrystal having a different porosity, pore size and pore shape by adding an additive to the polycrystal, changing the amount of a liquid phase or the sintering temperature, atmosphere or pressure of the polycrystal, to control the porosity, the pore size and shape in the single crystal to be grown in the polycrystal, thereby
15 preparing perfectly dense single crystals destitute of pores or single crystals having various porosities.
13. The method as claimed in any one of Claim 1 to 5, the perovskite polycrystal of the step (a) is the polycrystal having a composition gradient that changes discontinuously
20 or continuously by adding one or more selected from the group consisting of solutes to be solved into perovskite structures to the perovskite polycrystal.
14. The method as claimed in any one of Claim 1 to 5, wherein the seed single crystal of the step (a) is a single crystal of barium titanate including a (111) double twin to
25 provide the polycrystal adjoining to the (111) double twin plate.

15. The method as claimed in any one of Claim 1 to 5, the heating temperature of the step(b) is slightly lower than the secondary abnormal grain growth activating temperature of the combination of the seed single crystal and the polycrystal.
- 5
16. The method as claimed in any one of Claims 1 to 5, the perovskite polycrystal is characterized in that one or more additives selected from the group consisting of BaO, Bi₂O₃, CaO, CdO, CeO₂, CoO, Cr₂O₃, Fe₂O₃, HfO₂, K₂O, La₂O₃, MgO, MnO₂, Na₂O, Nb₂O₅, Nd₂O₃, NiO, PbO, Sc₂O₃, SmO₂, SnO₂, SrO, Ta₂O₅, TiO₂, UO₂, Y₂O₃, ZnO, and
- 10 ZrO₂ to be solid-solved into perovskite structures are added to the polycrystal.
17. The method as claimed in any one of Claim 1 to 5, the seed single crystal of the step (a) has a plate-shape or “ \neg ”-shape.
- 15 18. The method as claimed in Claim 5, the additives are one or more selected from the group consisting of Al₂O₃, B₂O₃, CuO, GeO₂, Li₂O₃, P₂O₅, PbO, SiO₂ and V₂O₅.
19. The method as claimed in Claim 6, the Pb-type perovskite polycrystal is (1-x)[Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃]-x[PbTiO₃] (0 ≤ x ≤ 1) (PMN-PT) polycrystal.
- 20
20. The method as claimed in Claim 19, the heating is carried out under the condition that at least one of PbO and MgO, which are components of the polycrystal, are added in excess of the composition formula.
- 25 21. The method as claimed in Claim 6, the Pb-type perovskite polycrystal is

$\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) (PZT) polycrystal.

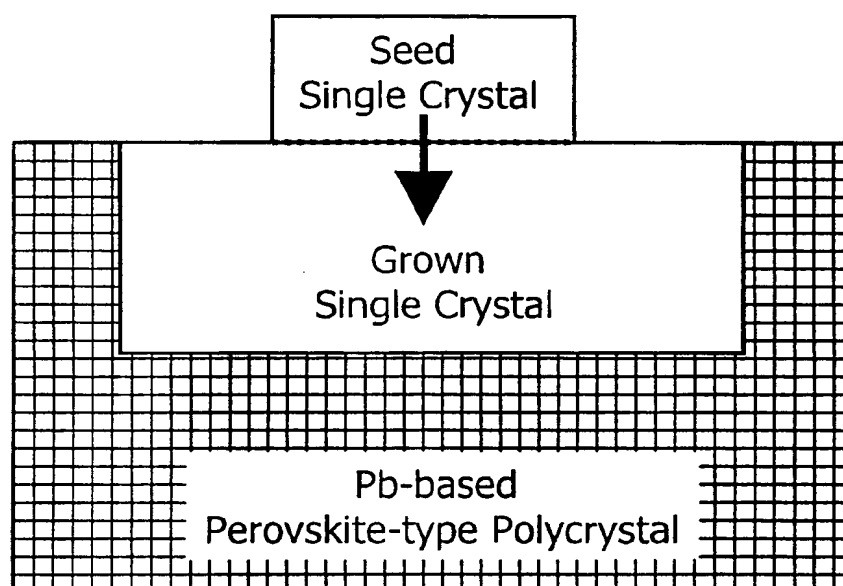
22. The method as claimed in Claim 21, the heating is carried out under the condition that PbO of a component of the polycrystal is added in excess of the composition formula.

5

23. The method as claimed in Claim 21, the heating is carried out by using $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ powder particles having nano sizes.

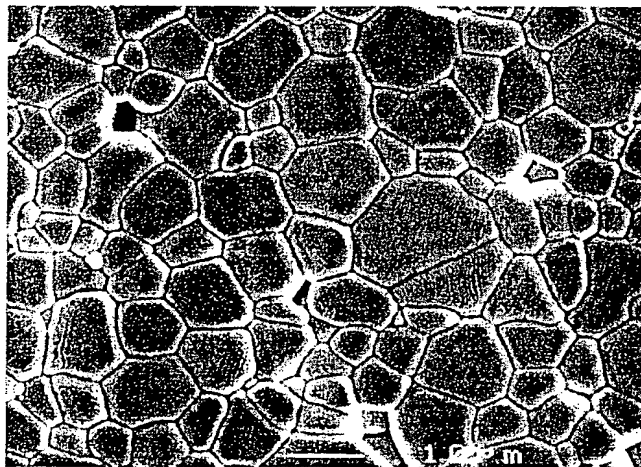
1/14

Fig. 1

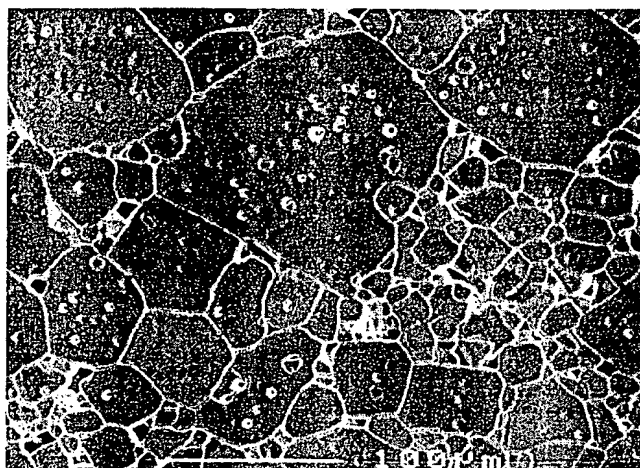


2/14

Fig. 2



(a)



(b)

3/14

Fig. 3

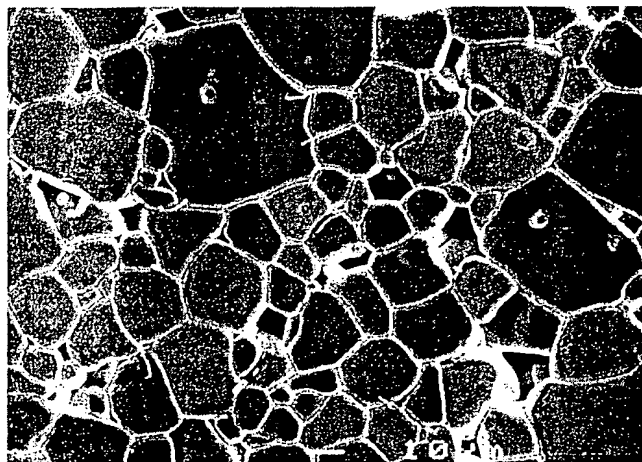
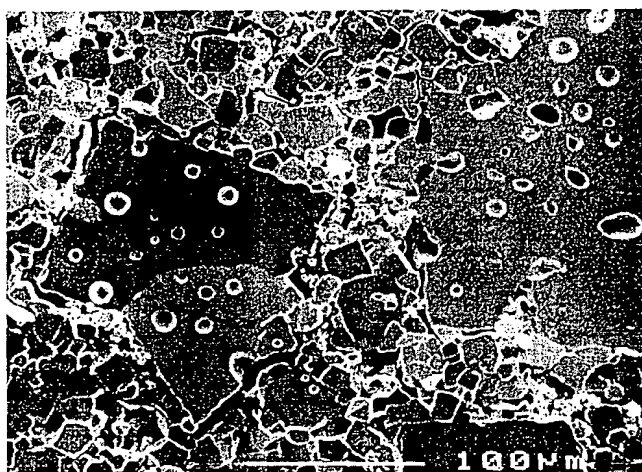
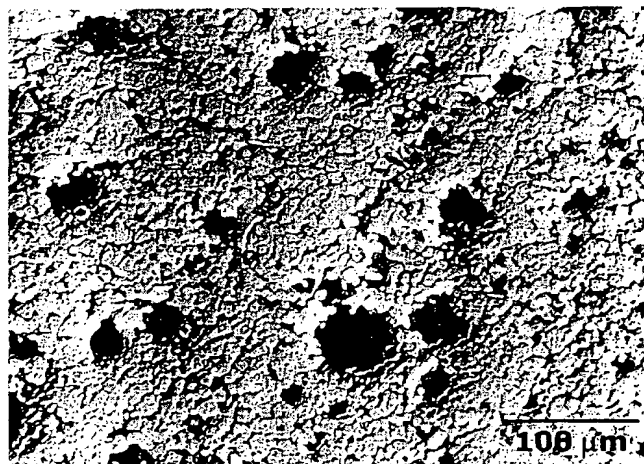


Fig. 4

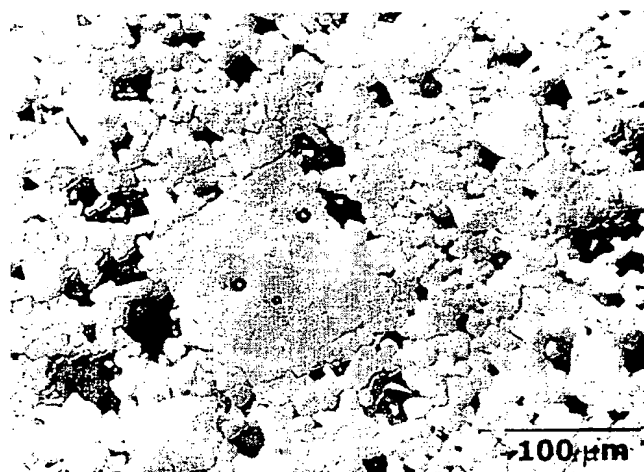


4/14

Fig. 5

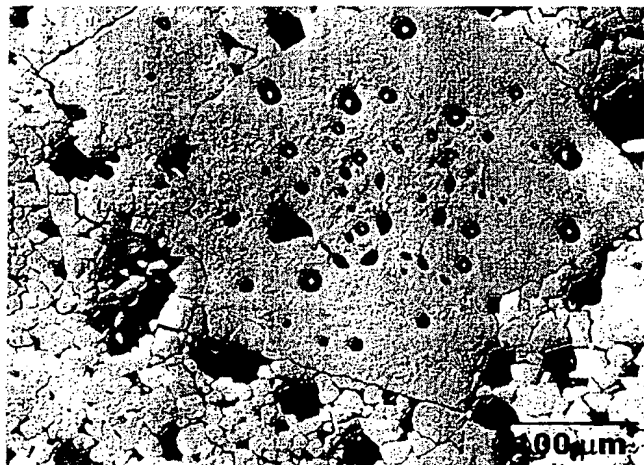


(a)

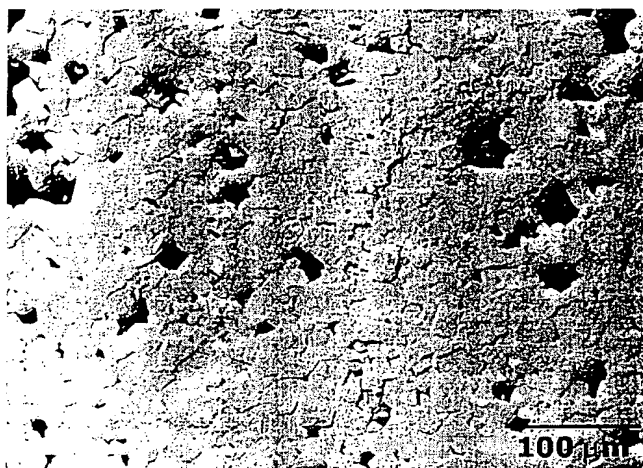


(b)

5/14



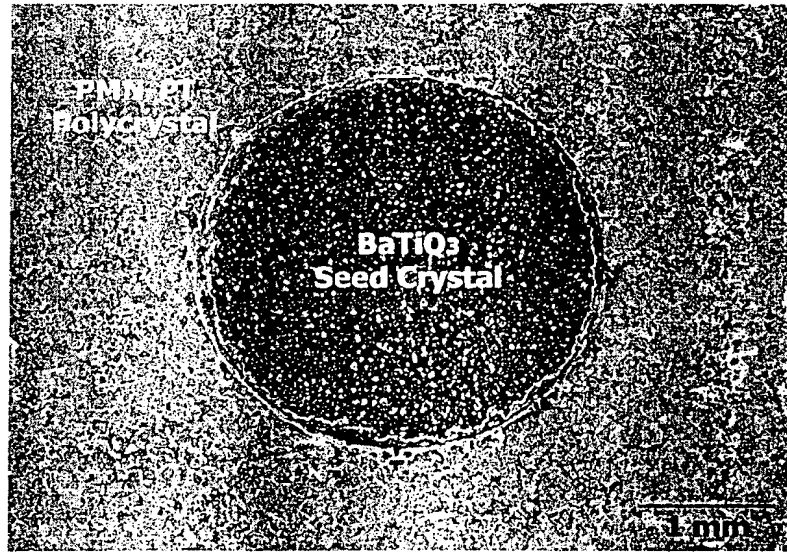
(c)



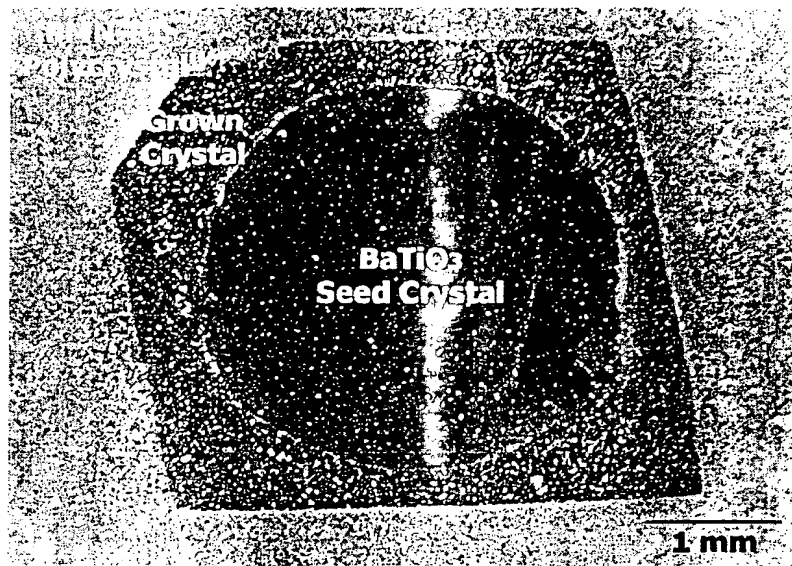
(d)

6/14

Fig. 6



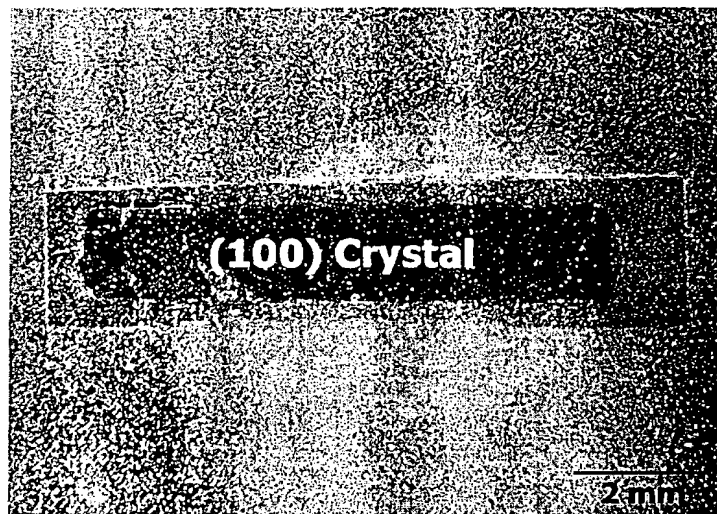
(a)



(b)

7/14

Fig. 7

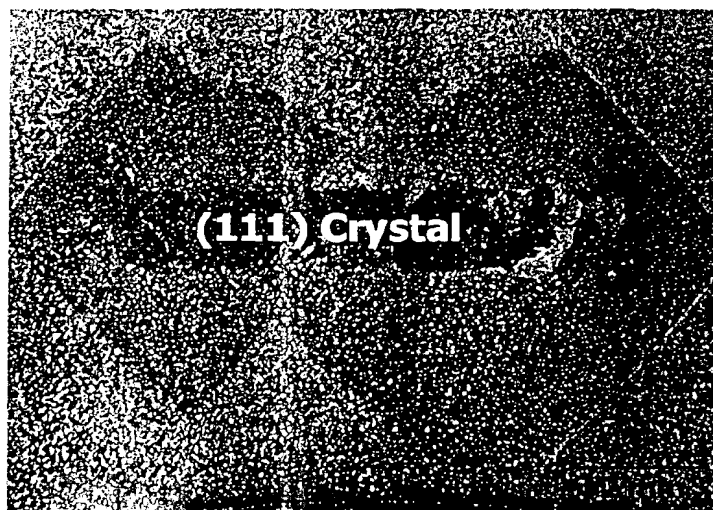


(a)



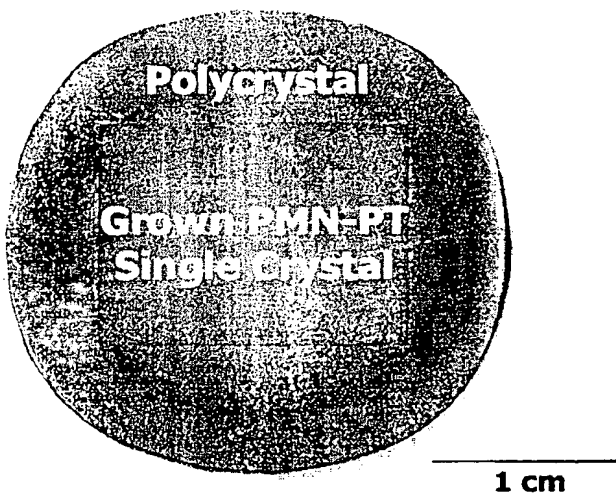
(b)

8/14



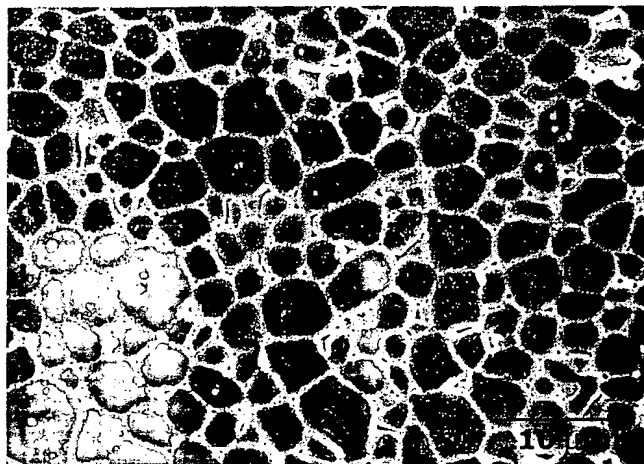
(c)

Fig. 8

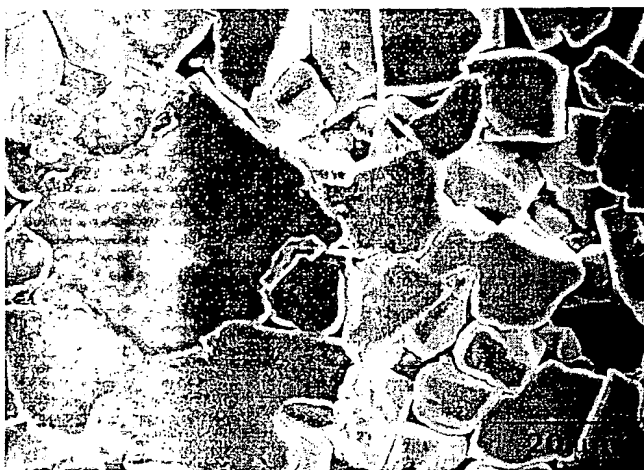


9/14

Fig. 9



(a)



(b)

10/14

Fig. 10

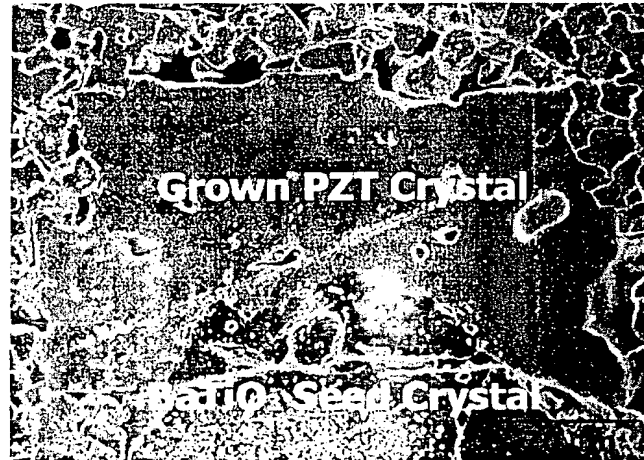
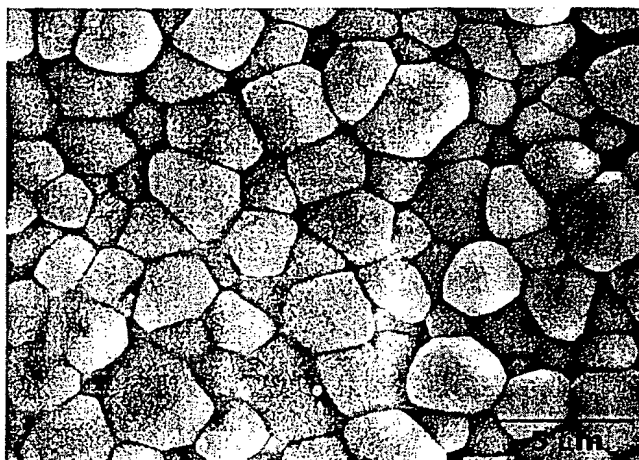


Fig. 11

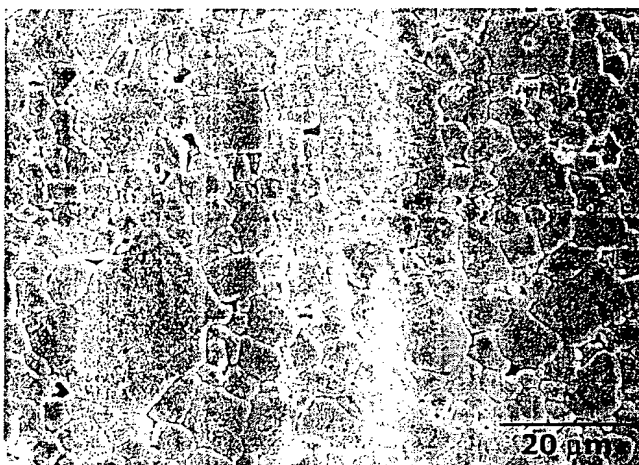


11/14

Fig. 12



(a)



(b)

12/14

Fig. 13

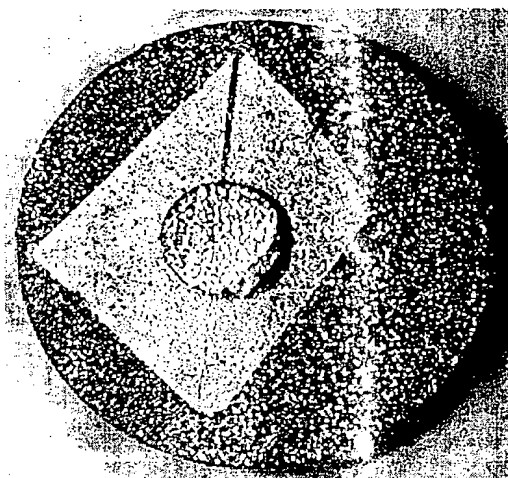


13/14

Fig. 14

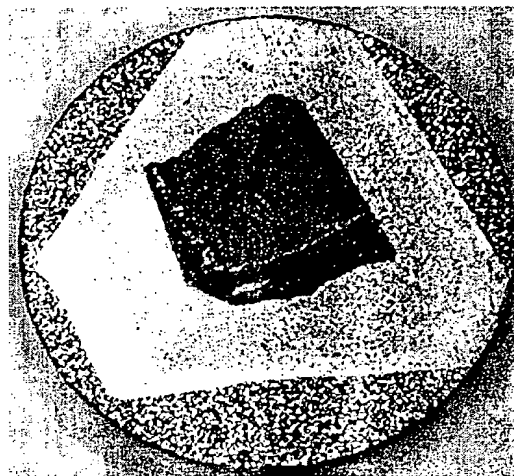


Fig. 15

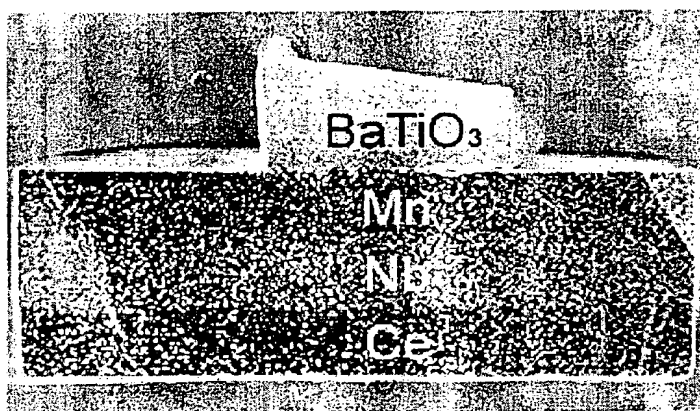


14/14

Fig. 16



(a)



(b)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR01/00267

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC7 C30B 1/02 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC7 C30B Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean Patents and applications for inventions since 1975 . Korean Utility models and applications for Utility models since 1975 Japanese Utility models and applications for Utility models since 1975 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) NPS, PAJ, USP		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 2000-6142 A (SHIN-ETSU HANDOTAI COMPANY LIMITED) 25 JANUARY 2000 See Abstract; Claims	1, 2, 4
A	KR 98-18538 A (MEMC ELECTRONIC MATERIALS, INC.) 05 JUN 1998 See Claims	1, 2, 4
A	JP 10-316496 A (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) 02 DECEMBER 1998 See Abstract; Claims; Examples 1, 2, 3	1- 23
A	JP 63-274696 A (AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCE AND TECH.) 11 NOVEMBER 1988 See Claims; Examples 1, 2	1, 2, 4
A	JP 5-238868 A (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) 17 SEPTEMBER 1993 See Abstract; Claim 1; Examples 1, 2	1, 2, 4-10, 13, 15-17, 19-23
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 13 JUNE 2001 (13.06.2001)		Date of mailing of the international search report 15 JUNE 2001 (15.06.2001)
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, Dunsan-dong, Seo-gu, Daejeon Metropolitan City 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer SEONG, Young Hwan Telephone No. 82-42-481-5564

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR01/00267

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
KR 2000-6142 A	25.01.2000	EP 965662 A1 JP 1207498 A2	22.12.99 11.01.2000
KR 98-18538 A	05.06.98	EP 823497 A1 US 5779791 A JP 10095698 A2 SG 54540 A1	11.02.98 14.07.98 14.04.98 16.11.98
JP 10-316496 A	02.12.98	US 6020675 A	01.02.2000
JP 63-274696 A	11.11.88	EP 288709 A EP 288709 B1 US 5057492 A US 4956334 A	02.11.88 22.07.92 15.10.91 11.09.90
JP 5-238868 A	17.09.93	NONE	

091857774

RECORD COPY

PCT REQUEST

1/5

OF01P010

Original (for SUBMISSION) - printed on 22.02.2001 01:09:48 PM

0	For receiving Office use only	
0-1	International Application No.	PCT/KR 01/00267
0-2	International Filing Date	22 February 2001 (22.02.01)
0-3	Name of receiving Office and "PCT International Application"	Korean Intellectual Property Office P C T International Application
0-4	Form - PCT/RO/101 PCT Request	
0-4-1	Prepared using	PCT-EASY Version 2.91 (updated 01.01.2001)
0-5	Petition The undersigned requests that the present international application be processed according to the Patent Cooperation Treaty	
0-6	Receiving Office (specified by the applicant)	Korean Industrial Property Office (RO/KR)
0-7	Applicant's or agent's file reference	OF01P010
I	Title of invention	METHOD FOR SINGLE CRYSTAL GROWTH OF PEROVSKITE OXIDES
II	Applicant	
II-1	This person is:	applicant only
II-2	Applicant for	all designated States except US
II-4	Name	CERACOMP CO., LTD.
II-5	Address:	100, Galsan-Li, Tangjeong-Myeon 336-840 Asan-Si, Choongchung-Nam-Do Republic of Korea
II-6	State of nationality	KR
II-7	State of residence	KR
II-8	Telephone No.	82-2-725-4774
II-9	Facsimile No.	82-2-722-0747
II-10	e-mail	syk@kcilaw.com
III-1	Applicant and/or inventor	
III-1-1	This person is:	applicant and inventor
III-1-2	Applicant for	US only
III-1-4	Name (LAST, First)	LEE, Ho-Yong
III-1-5	Address:	23-901, Hanyang-Apartment, 493, Apgujeong-Dong, Kangnam-Ku 135-110 Seoul Republic of Korea
III-1-6	State of nationality	KR
III-1-7	State of residence	KR

RECEIVED
JUL 2 - 2002
TC-1700

RECEIVED
MAR 9 4 2002
IC 1700

PCT REQUEST

Original (for SUBMISSION) - printed on 22.02.2001 01:09:48 PM

OF01P010

III-2	Applicant and/or inventor	
III-2-1	This person is:	applicant and inventor
III-2-2	Applicant for	US only
III-2-4	Name (LAST, First)	KIM, Jae-Suk
III-2-5	Address:	Ka-A104, Hwasung-Villa, 1078-1, Namhyeon-Dong, Kwanak-ku 151-080 Seoul Republic of Korea
III-2-6	State of nationality	KR
III-2-7	State of residence	KR
III-3	Applicant and/or inventor	
III-3-1	This person is:	applicant and inventor
III-3-2	Applicant for	US only
III-3-4	Name (LAST, First)	LEE, Jong-Bong
III-3-5	Address:	195, 1-Ku, Dokjeong-Li, Ipjang-Myeon 330-823 Chunan-Si, Choongchung-Nam-Do Republic of Korea
III-3-6	State of nationality	KR
III-3-7	State of residence	KR
III-4	Applicant and/or inventor	
III-4-1	This person is:	applicant and inventor
III-4-2	Applicant for	US only
III-4-4	Name (LAST, First)	HUR, Tae-Moo
III-4-5	Address:	Ma-102, Poonglim-jootaek, 829-11, Seojeong-Dong 459-813 Pyeongtaek-Si, Kyonggi-Do Republic of Korea
III-4-6	State of nationality	KR
III-4-7	State of residence	KR
III-5	Applicant and/or inventor	
III-5-1	This person is:	applicant and inventor
III-5-2	Applicant for	US only
III-5-4	Name (LAST, First)	KIM, Doe-Yeon
III-5-5	Address:	105-1207, Family-Apartment, 150, Moonjeong-Dong, Songpa-Ku 138-200 Seoul Republic of Korea
III-5-6	State of nationality	KR
III-5-7	State of residence	KR

PCT REQUEST

Original (for SUBMISSION) - printed on 22.02.2001 01:09:48 PM

OF01P010

III-6	Applicant and/or inventor	
III-6-1	This person is:	applicant and inventor
III-6-2	Applicant for	US only
III-6-4	Name (LAST, First)	HWANG, Nong-Moon
III-6-5	Address:	101-305, Inheon-Apartment, San-32, Bongchun-Dong, Kwanak-Ku 151-050 Seoul Republic of Korea
III-6-6	State of nationality	KR
III-6-7	State of residence	KR
IV-1	Agent or common representative; or address for correspondence The person identified below is hereby/has been appointed to act on behalf of the applicant(s) before the competent International Authorities as:	agent
IV-1-1	Name (LAST, First)	KIM, Sun-young
IV-1-2	Address:	10th Floor, Korea Coal Center 80-6, Susong-Dong, Chongro-Ku 110-727 Seoul Republic of Korea
IV-1-3	Telephone No.	82-2-725-4774
IV-1-4	Facsimile No.	82-2-722-0747
IV-1-5	e-mail	syk@kc1law.com
V	Designation of States	
V-1	Regional Patent (other kinds of protection or treatment, if any, are specified between parentheses after the designation(s) concerned)	AP: GH GM KE LS MW MZ SD SL SZ TZ UG ZW and any other State which is a Contracting State of the Harare Protocol and of the PCT EA: AM AZ BY KG KZ MD RU TJ TM and any other State which is a Contracting State of the Eurasian Patent Convention and of the PCT EP: AT BE CH&LI CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE TR and any other State which is a Contracting State of the European Patent Convention and of the PCT OA: BF BJ CF CG CI CM GA GN GW ML MR NE SN TD TG and any other State which is a member State of OAPI and a Contracting State of the PCT
V-2	National Patent (other kinds of protection or treatment, if any, are specified between parentheses after the designation(s) concerned)	AE AG AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY BZ CA CH&LI CN CR CU CZ DE DK DM DZ EE ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS JP KE KG KP KZ LC LK LR LS LT LU LV MA MD MG MK MN MW MX MZ NO NZ PL PT RO RU SD SE SG SI SK SL TJ TM TR TT TZ UA UG US UZ VN YU ZA ZW

PCT REQUEST

OF01P010

Original (for SUBMISSION) - printed on 22.02.2001 01:09:48 PM

V-5	Precautionary Designation Statement In addition to the designations made under items V-1, V-2 and V-3, the applicant also makes under Rule 4.9(b) all designations which would be permitted under the PCT except any designation(s) of the State(s) indicated under item V-6 below. The applicant declares that those additional designations are subject to confirmation and that any designation which is not confirmed before the expiration of 15 months from the priority date is to be regarded as withdrawn by the applicant at the expiration of that time limit.		
V-6	Exclusion(s) from precautionary designations	NONE	
VI-1	Priority claim of earlier national application		
VI-1-1	Filing date	23 February 2000 (23.02.2000)	
VI-1-2	Number	2000-8916	
VI-1-3	Country	KR	
VI-2	Priority claim of earlier national application		
VI-2-1	Filing date	21 February 2001 (21.02.2001)	
VI-2-2	Number	2001-8685	
VI-2-3	Country	KR	
VII-1	International Searching Authority Chosen	Korean Industrial Property Office (KIPO) (ISA/KR)	
VIII	Check list	number of sheets	electronic file(s) attached
VIII-1	Request	5	-
VIII-2	Description	24	-
VIII-3	Claims	6	-
VIII-4	Abstract	1	EZABST00.TXT
VIII-5	Drawings	14	-
VIII-7	TOTAL	50	
VIII-8	Accompanying items	paper document(s) attached	electronic file(s) attached
VIII-8	Fee calculation sheet	✓	-
VIII-9	Separate signed power of attorney	[Signature]	-
VIII-16	PCT-EASY diskette	-	diskette
VIII-18	Figure of the drawings which should accompany the abstract	1	
VIII-19	Language of filing of the international application	Korean	
IX-1	Signature of applicant or agent		
IX-1-1	Name (LAST, First)	KIM, Sun-young	

 delete
by RC


FOR RECEIVING OFFICE USE ONLY

10-1	Date of actual receipt of the purported international application	22 February 2001 (22.02.01)
------	---	-----------------------------

PCT REQUEST

OF01P010

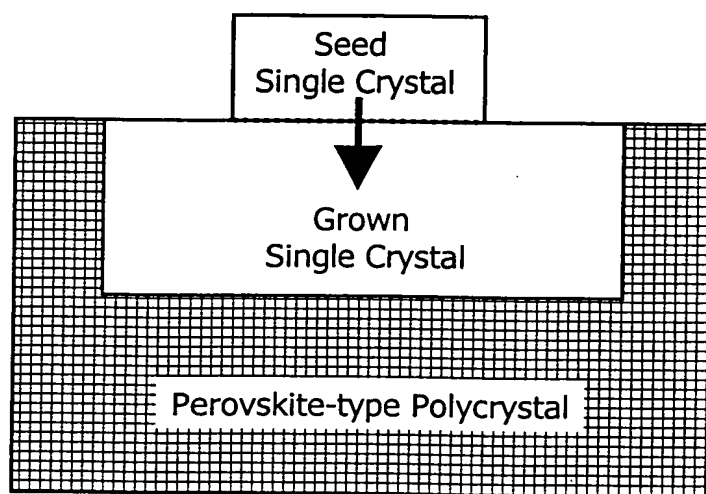
Original (for SUBMISSION) - printed on 22.02.2001 01:09:48 PM

10-2	Drawings:	
10-2-1	Received	
10-2-2	Not received	
10-3	Corrected date of actual receipt due to later but timely received papers or drawings completing the purported international application	
10-4	Date of timely receipt of the required corrections under PCT Article 11(2)	
10-5	International Searching Authority	ISA/KR
10-6	Transmittal of search copy delayed until search fee is paid	

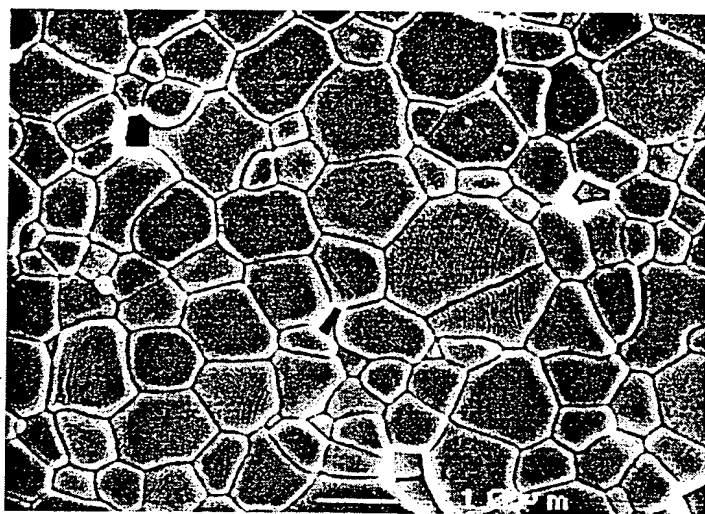
FOR INTERNATIONAL BUREAU USE ONLY

11-1	Date of receipt of the record copy by the International Bureau	15 MARCH 2001	15 MAR 2001
------	--	---------------	-------------

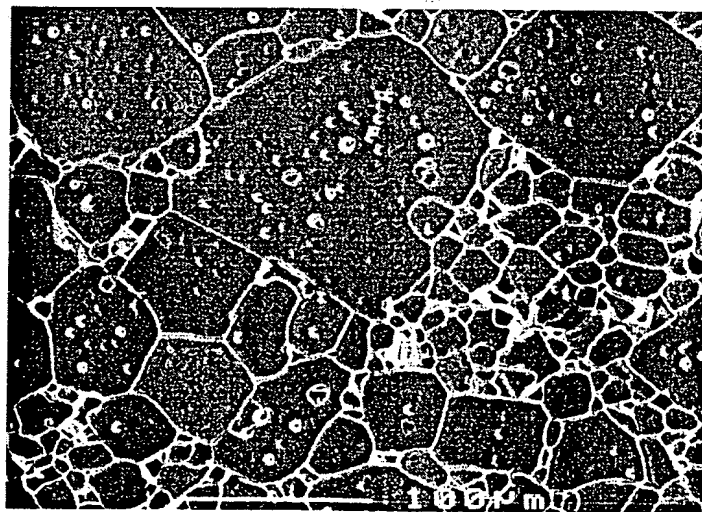
【도 1】



【図 2】

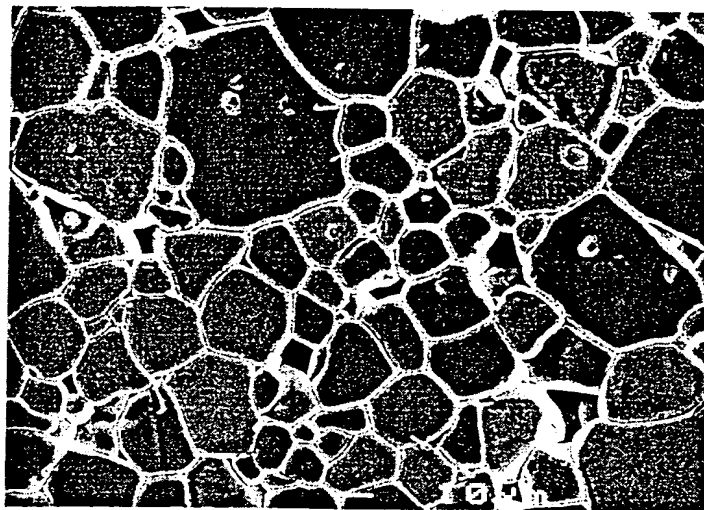


(a)

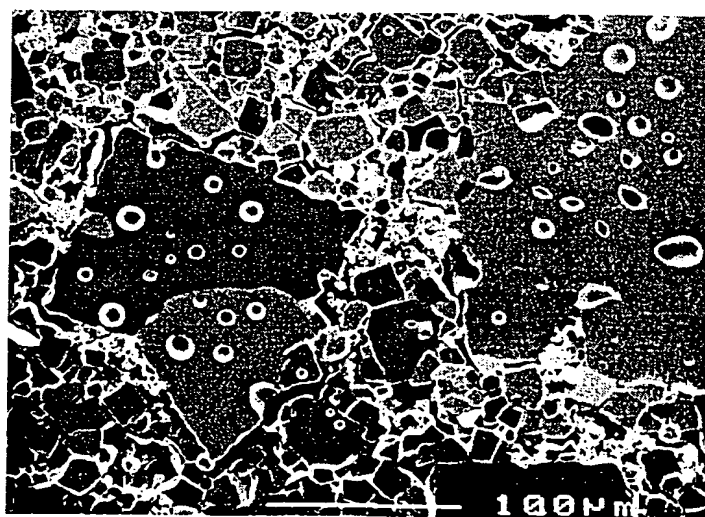


(b)

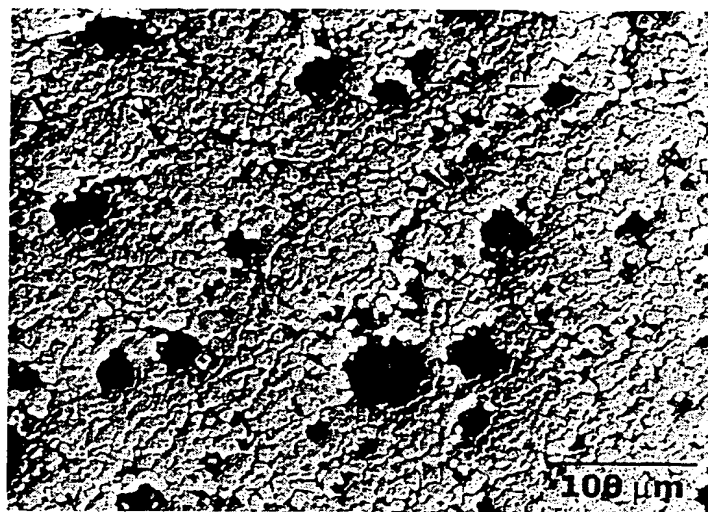
【図 3】



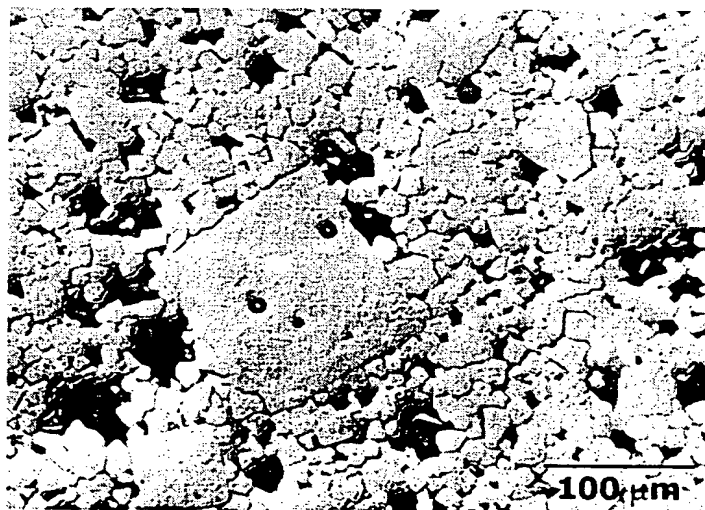
【図 4】



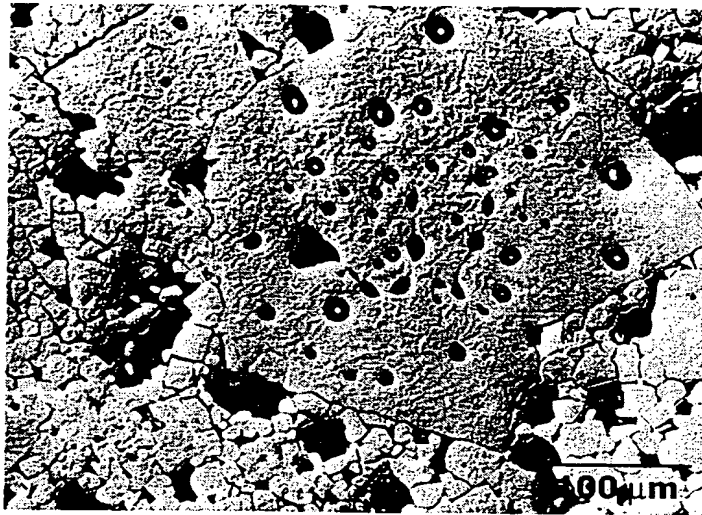
【도 5】



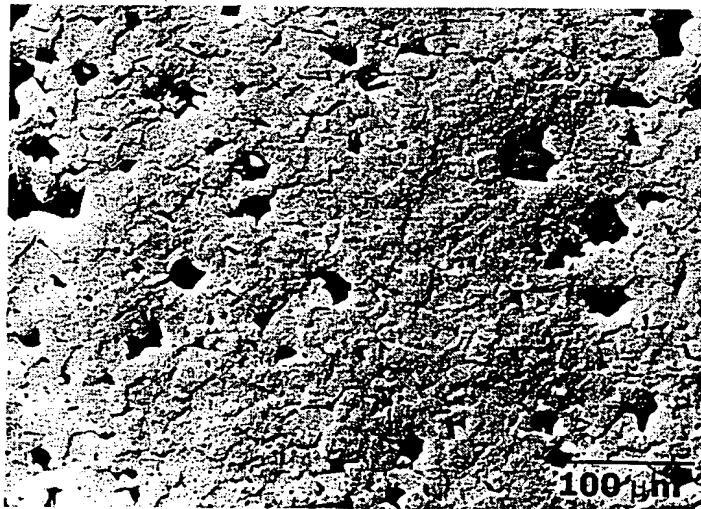
(a)



(b)

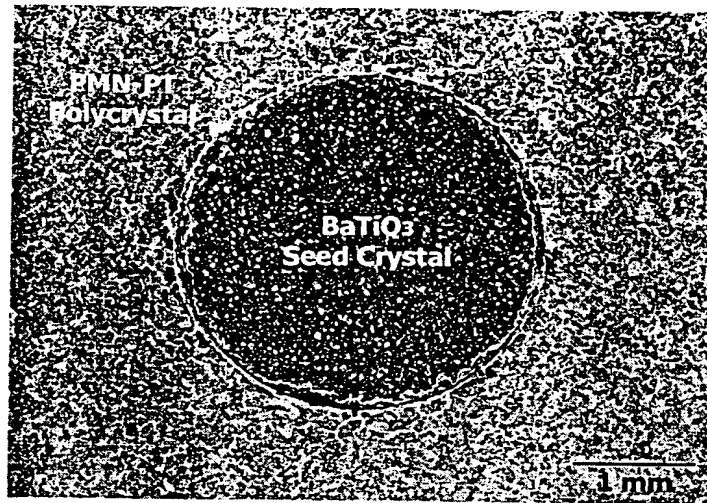


(c)

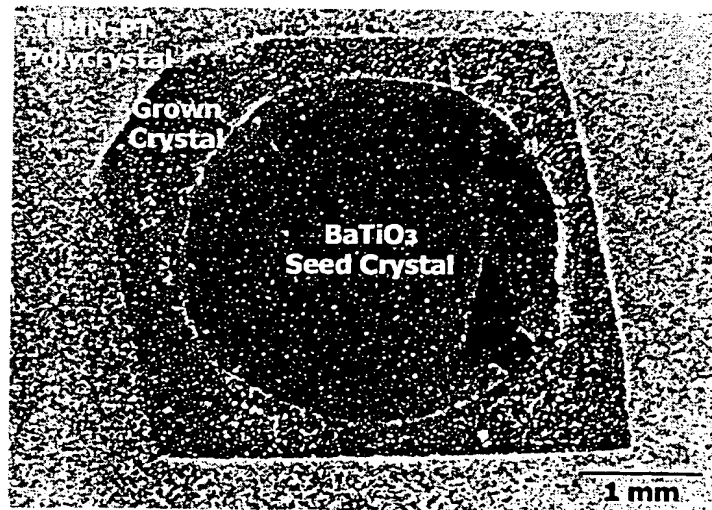


(d)

【도 6】

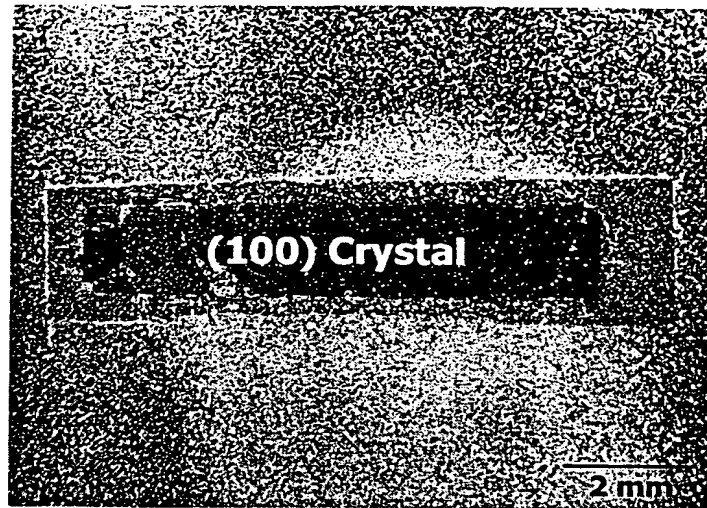


(a)

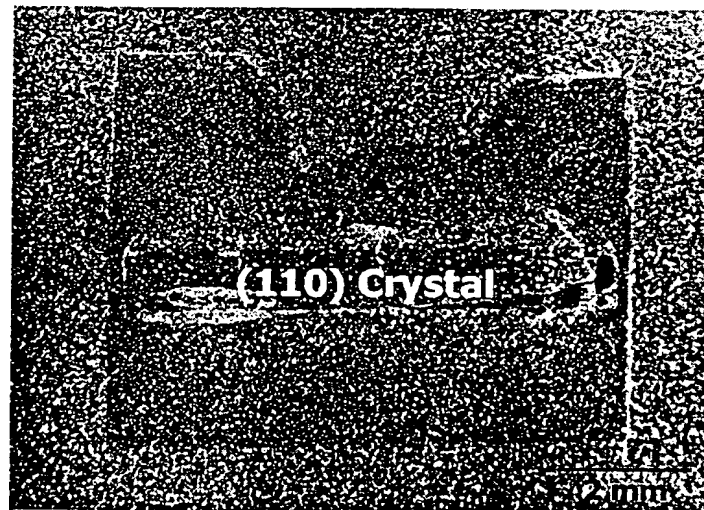


(b)

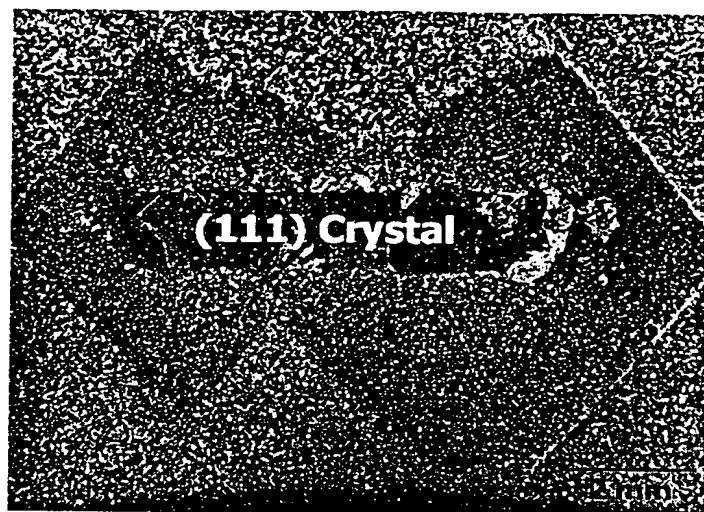
【도 7】



(a)

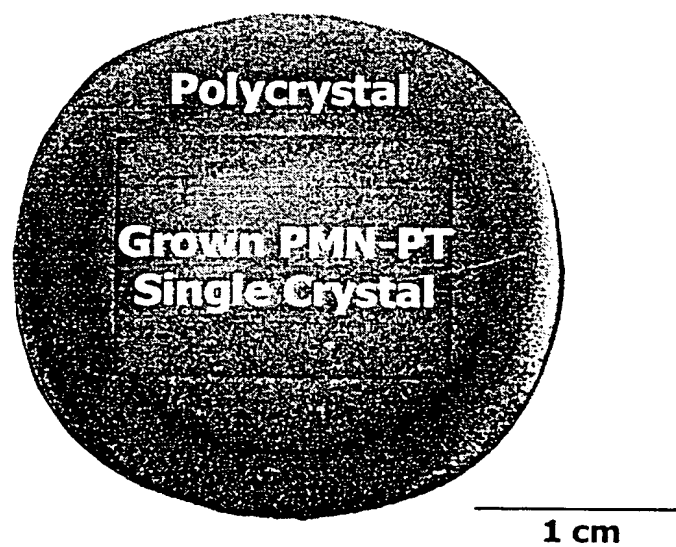


(b)

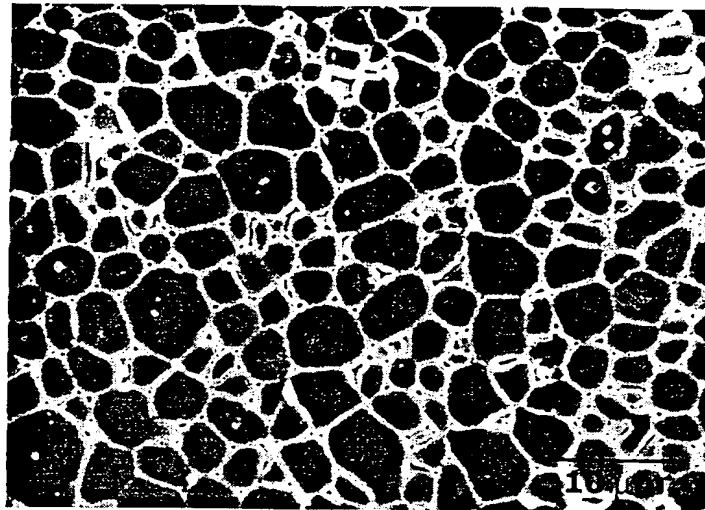


(c)

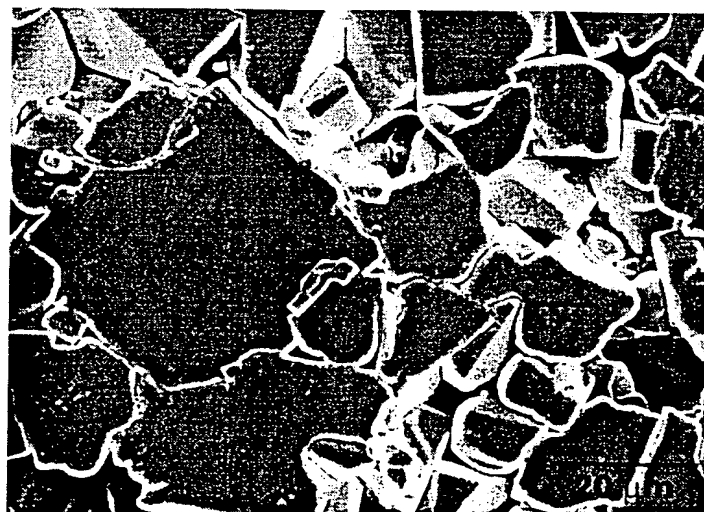
【도 8】



【도 9】

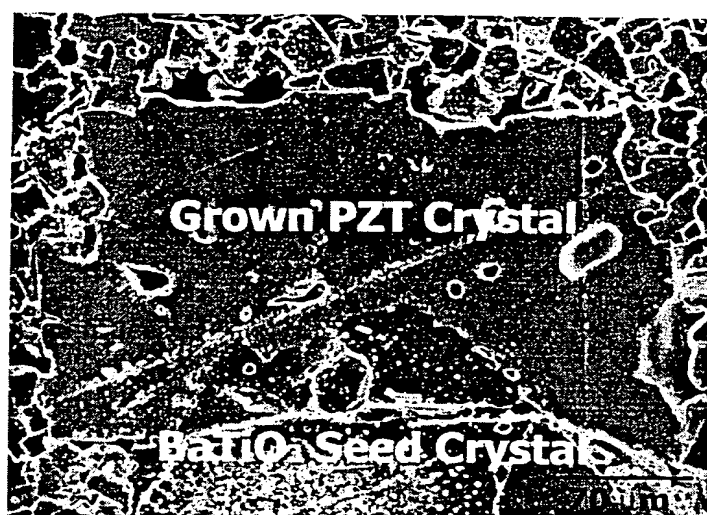


(a)



(b)

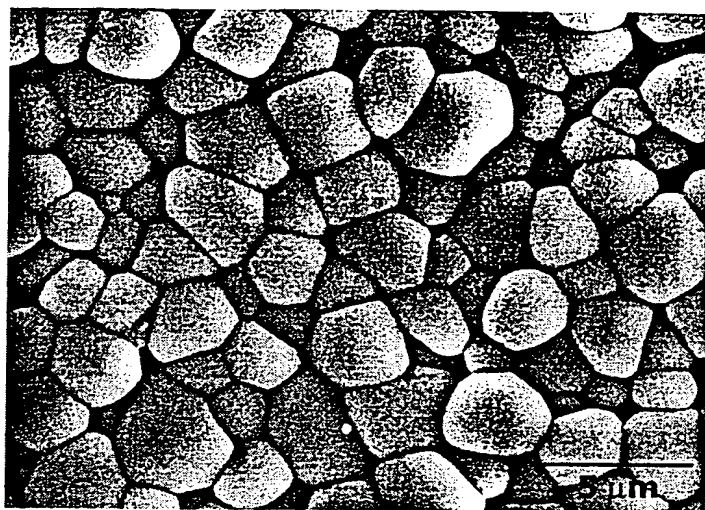
【도 10】



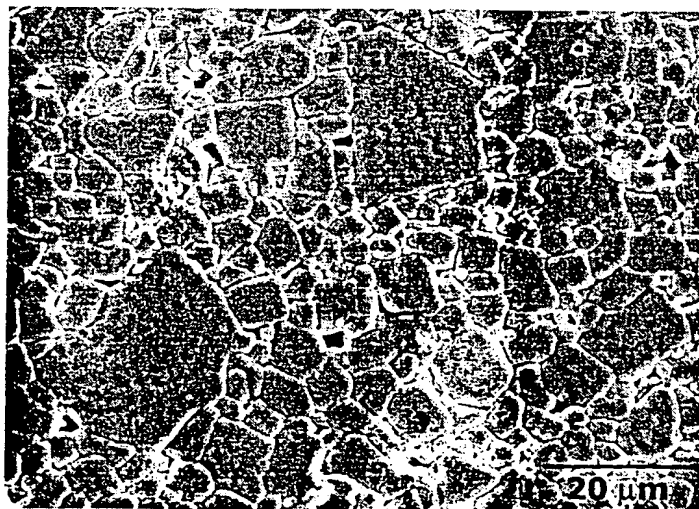
【도 11】



【도 12】

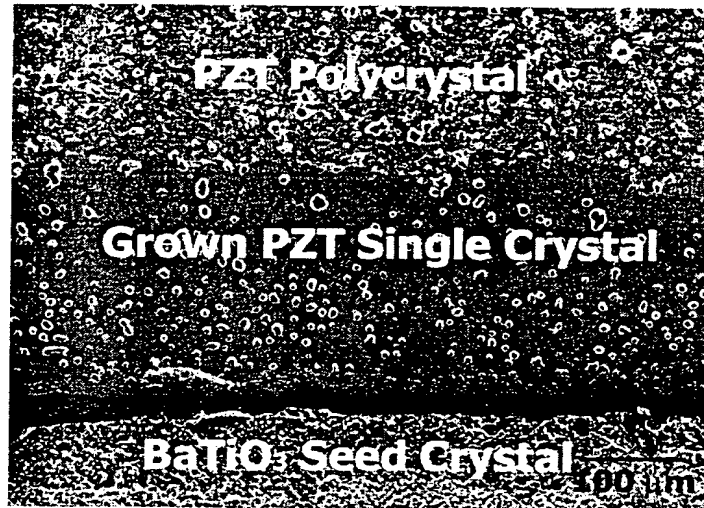


(a)

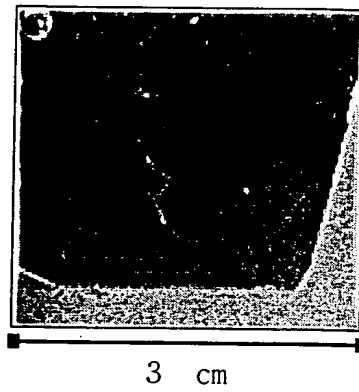


(b)

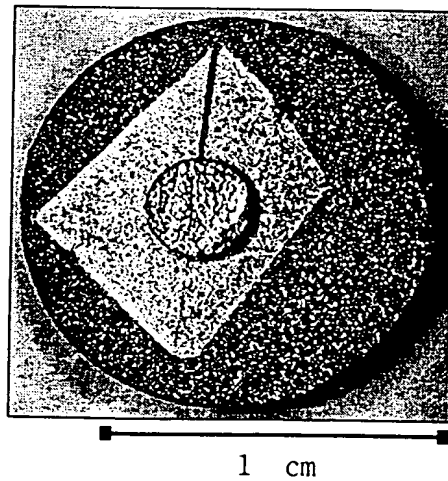
【도 13】



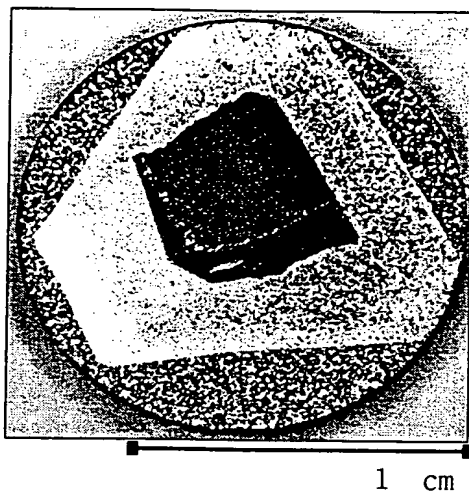
【図 14】



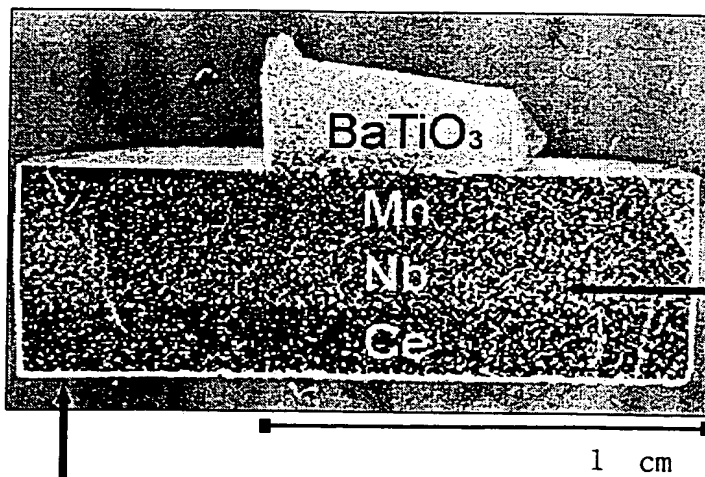
【図 15】



【도 16】



(a)



성장한 단결정

남아있는 다결정체

(b)

페로브스카이트형 구조 산화물의 단결정 성장 방법

기술분야

본 발명은 페로브스카이트형 구조 산화물의 단결정 성장 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는, 티탄산바륨(BaTiO_3)과 같은 페로브스카이트형 구조 단결정을 종자 단결정으로서, 티탄산바륨과 같은 페로브스카이트형 구조를 가지는 산화물의 다결정체에 접합하고 열처리하여, 다결정체의 접합부에서 일어나는 비정상 입성장 현상에 의하여, 다결정체 안에서 종자 단결정과 동일한 구조가 계속 성장하게 하여, 종자 단결정이 접합된 원래의 다결정체와 동일한 조성을 가지면서도 종자 단결정과 동일한 페로브스카이트형 결정구조(Crystallographic Structure)를 가지는 페로브스카이트형 구조 산화물의 단결정을 제조하는 방법에 관한 것이다. 또한 이와 같은 방식으로 제조된 다결정체 조성의 단결정을 다시 종자 단결정으로 사용하여 다결정체와 접합하여 페로브스카이트형 구조의 산화물 단결정들을 경제적인 방법으로 대량생산하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

페로브스카이트형 구조의 산화물은 화학식으로는 " ABO_3 "로 표시하고, 대표적으로는 티탄산바륨(BaTiO_3)을 들 수 있다. Pb 계 페로브스카이트형 구조 산화물은 상기 " ABO_3 "의 식에서, "A" 자리에 Pb가 일부 또는 전부 치환된 경우로, 예컨대 " $(\text{Pb}_x\text{A}_{1-x})\text{BO}_3$ " ($0 \leq x \leq 1$)와 같은 간단한 형태도 될 수 있고, " $(\text{Pb}_x\text{A}_{1-x})(\text{B}_y\text{C}_{1-y})\text{O}_3$ " ($0 \leq x \leq 1$; $0 \leq y \leq 1$) 등과 같이 A 또는 B에 치환되는 원자의 수가 증가하는 형태가 될 수도 있다. Pb 계 페로브스카이트형 구조 산화물로서는 대표적으로 (PbTiO_3) (PT), $(\text{Pb,Ba})\text{TiO}_3$, $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT), $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN), $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$, $(1-x-y)\text{PMN}-x\text{PT}-y\text{PZ}$, $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZN), $(1-x)\text{PZN}-x\text{PT}$, $(1-x-y)\text{PZN}-x\text{PT}-y\text{PZ}$ 등을 들 수 있다.

페로브스카이트형 구조 산화물의 단결정들은 광학, 압전, 전자 및 기계 분야에서 응용되고 있으며 앞으로 산업이 고도화될수록 그 응용 분야는 더욱 늘어날 것이다. 순수한 티탄산바륨이나 그 고용체 단결정들은 압전 소자나 광 밸브 및 광차단기 그리고 위상 정합 거울 등과 같은 광학 장치용 소재로서 이용되고 있고 각종 박막 소자의 기판 재료로서도 그 응용이 기대되고 있다. Pb 계 페로브스카이트 중에서는 특히, $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT), $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$, $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (PZN) 등과 그 고용체 단결정들은 높은 전기 기계 결합 계수와 같은 우수한 압전 및 강유전 특성을 보여 차세대 전자 부품 소재로서 그 응용이 기대되고 있다.

그러나, 종래 방법에 의한 티탄산바륨, 티탄산바륨 고용체, Pb 계 페로브스카이트와 Pb 계 페로브스카이트 고용체 단결정들 성장에는 고가의 설비가 필요하고 생산 공정의 어려움 등으로 대량 생산이 어렵고, 높은 가격 때문에 그 응용이 제한 받고 있다. 특히, Pb 계 페로브스카이트형 구조 산화물의 경우에는 단결정 성장시 휘발성이 강한 산화납(PbO)의 휘발로 인한 문제점이 심각하다. 더욱이, 종래 방법에 의한 Pb 계 페로브스카이트와 Pb 계 페로브스카이트 고용체 단결정들 성장에서는 용융 공정을 반드시 거쳐야 하므로 용융 공정중의 산화납(PbO)의 휘발이 전체 조성을 변화시키고 페로브스카이트 상을 불안정하게 만들어 원하는 크기와 특성을 갖는 단결정을 제조하기가 어렵고, 단결정 제조에 고가의 설비가 필요하고 생산 공정의 어려움 등으로 대량 생산이 어려운 문제점이 있다.

$(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (PMN-PT)의 단결정 성장법으로서, 용제법(Flux method)이 최초로 개발된 후로 최근에는 브리즈만법(Bridgeman Method) 등과 같은 단결정 성장법이 개발되었다. 용융 공정을 이용하는 용제법이나 브리즈만법 등의 일반적인 단결정 성장법으로 PMN-PT 단결정을 제조하는 경우에는 용융 공정중에 휘발성이 강한 PbO의 휘발로 인하여 성장하는 단결정의 조성을

균일하게 유지하기 어렵기 때문에 복잡한 설비와 숙련된 기능 등이 필요하여 저렴한 비용으로 단결정을 대량 생산하기는 어렵다.

$\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT)는 상기 PMN-PT와 같이 용융 공정중에 휘발성이 강한 PbO의 휘발을 억제하기 어렵고, 또한 용융 중에 액상과 ZrO_2 로 분리되는 용융 거동(Incongruent Melting)을 보이기 때문에 일반적인 액상 단결정 성장법으로 실제 응용할 수 있는 크기의 단결정을 제조하기가 불가능하다고 알려져 있다. 가장 압전 특성이 우수한 재료중의 하나인 PZT의 단결정을 경제적인 방법으로 대량생산할 수 있으면 많은 응용분야에서 기존의 압전 다결정체 및 단결정 재료들을 대체할 수 있다.

다결정체의 소결중에 입자의 성장이 일어나는데, 어떤 경우에는 대부분의 정상 입자들에 비하여 소수의 입자들만이 빠르게 성장하는 비정상 입성장 현상이 나타난다. 이와 같은 비정상 입자들의 생성과 성장을 조절하여, 극히 제한된 숫자의 비정상 입자들만을 다결정체에서 계속 성장하게 한다면 용융 공정을 이용하지 않고 단결정을 얻을 수 있다. 용융 공정을 이용하여 단결정을 제조하는 일반적인 단결정 성장법을 액상 단결정 성장법(Liquid-State Single Crystal Growth (LSGG))이라고 부르고, 용융 공정을 이용하지 않고 다결정체의 열처리중에 일어나는 입자성장을 이용하여 단결정을 제조하는 것을 고상 단결정 성장법(Solid-State Single Crystal Growth (SSCG))이라고 부른다. 고상 단결정 성장법의 가능성은 이미 1950년대에서부터 제시되어 왔고 소수의 금속계 재료들에서는 단결정 제조에 성공하였으나, 산화물 재료에서는 입자성장을 이용하여 단결정을 제조할 때 단결정 성장이 너무 느리고 하나의 단결정만을 계속 성장하게 하는 것이 어려워 실제로 응용할 수 있는 크기의 산화물 단결정을 제조하는 것은 어렵다고 알려져 있다.

티탄산바륨 단결정 성장법으로서 용제법(Flux Method)이 최초로 개발된 후로 존 멜팅(Zone Melting) 법과 탑-시드 용액 성장(Top-seeded Solution

Growth, 이하에서, 'TSSG') 법 등과 같은 티탄산바륨 단결정 성장법들이 개발되었다. 용제법으로 성장된 티탄산바륨의 단결정은 1mm 이하의 두께와 수mm의 크기를 가질 뿐이어서 실제로 응용되기 어렵다. 또한, TSSG법은 용제법과 초크랄스키법의 장점만을 취한 것으로서 크기가 비교적 크고 잔류 응력 변형이 거의 없는 티탄산바륨 단결정 성장에 이용될 수 있다고 알려져 있지만, 이러한 TSSG법에서도 복잡한 설비와 숙련된 기능 등이 필요하여 저렴한 비용으로 단결정을 대량 생산하기는 어렵다.

한편, 페라이트(Ferrite), 티탄산바륨(BaTiO_3) 및 산화알루미늄(Al_2O_3) 및 PMN-PT 등에 대하여 다결정체를 열처리하여 고상 단결정 성장법으로 단결정을 얻으려는 시도가 있었다. 이는 분말에 종자 단결정을 넣어 소결하거나, 다결정체와 종자 단결정의 접합계면을 형성시킨 후에 이를 열처리하여 종자 단결정을 성장시키는 방법이다. 그러나, 이 방법은 티탄산바륨(BaTiO_3)의 경우를 제외하고는, 용점 근처에서 이루어지는 기존의 액상 단결정 성장법에 비하여 단결정 성장이 느리고, 하나의 단결정만을 계속하여 성장시키는 것이 어려웠으므로, 실제 응용에 필요한 수 밀리미터 이상의 단결정을 제조하는 것이 어려웠다. 다결정체에서 일어나는 비정상 입성장 현상을 이용하는 경우에도 성장하는 종자 단결정과 주위의 비정상 입자들이 만나게 되면, 다결정체의 비정상 입자들이 종자 단결정의 성장을 방해하여 종자 단결정을 계속하여 성장시키는 것이 어려웠다. 이와 같이 종래의 고상 단결정 성장법은 다결정체 내부에서 일어나는 비정상 입성장을 제어하지 못하였으므로 단결정 제조의 재현성이 나쁘고, 실제 응용에 필요한 크기가 큰 단결정을 제조하기 어렵다는 단점 때문에 종래의 액상 단결정 성장법에 비하여 장점이 적었다. 특히, PMN-PT의 경우에는 다결정체에서 비정상 입성장의 제어가 어려워 수mm 이상의 크기를 갖는 단결정을 제조하기가 어려웠다.

또한, 티탄산바륨의 경우에는 다결정체에 (111) 이중 쌍정판을 가진 입

자를 넣어주거나 (111) 이중 쌍정판을 형성시키는 조핵제를 첨가하여 단결정을 성장시키는 방법과 온도변화를 이용하여 이차 비정상 입자의 생성을 제어하여 단결정을 성장시키는 방법도 보고되었다. 그러나, 이 방법에서도 (111) 이중 쌍정판을 포함하지 않는 단결정을 제조하기 어렵고, 또한 이차 비정상 입자의 생성을 제어하기 어려워 하나의 단결정만을 다결정체 내부에 생성시키고 계속하여 성장시키는 것이 어려워 실제 응용에 필요한 크기가 큰 단결정을 경제적인 방법으로 대량생산할 수가 없어 실제 응용에는 제한이 있었다.

발명의 상세한 설명

본 발명은 상기한 바와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 일반적인 단결정 성장법인 액상 단결정 성장법과는 달리 용융 공정을 이용하지 않고, 특별한 장치가 없이 일반적인 열처리 공정을 통하여, 다결정체에서 일어나는 비정상 입성장을 효과적으로 제어하여 순수한 티탄산바륨 단결정, 고용체 조성의 티탄산바륨 단결정, Pb 계 페로브스카이트(PbTiO_3 (PT), $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT), $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN), $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$, $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZN), $(1-x)\text{PZN}-x\text{PT}$ 등)와 고용체 조성의 Pb 계 페로브스카이트 고용체 단결정들 등을 비롯한 각종 페로브스카이트형 구조 산화물 단결정들을 고상 단결정 성장 방법으로 제조할 수 있도록 하여, 단결정 제조 비용을 낮추고, 높은 재현성과 경제적인 방법으로 단결정을 대량으로 생산할 수 있는 페로브스카이트형 구조 산화물의 단결정 성장 방법을 제공하고자 한다.

상기한 바와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명에 의한 페로브스카이트형 구조 산화물의 단결정 성장 방법은, 열처리에 의해 비정상 입성장 현상이 발생하는 페로브스카이트형 구조 산화물의 단결정 성장 방법에 있어서, 페로브스카이트형 구조의 종자 단결정을 페로브스카이트형 구조 산화물의 다결정체에 접합시키는 단계(a); 및 상기 종자 단결정 및 다결정체의 접합체를 열처리

하여 다결정체 안에서 종자 단결정과 동일한 구조가 계속 성장하게 하는 단계로서, 상기 열처리, 다결정체와 종자 단결정과 접합부에서는 비정상 입성장을 유도시키고 다결정체 내부에서는 비정상 입성장을 억제하는 조건 하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 단계(b)를 포함하는 것을 특징으로 한다.

도면의 간단한 설명

도1은 본 발명의 방법에서 페로브스카이트형 구조의 종자 단결정을 페로브스카이트형 구조의 산화물 다결정체에 접합시키는 구조를 나타낸 모식도,

도2는 (a) $(0.68)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(0.32)\text{PbTiO}_3$ 와 (b) $(0.5)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(0.5)\text{PbTiO}_3$ 조성의 분말 성형체를 1200°C 에서 10시간 소결한 시편들의 미세조직 사진들,

도3은 $(0.92)[(0.68)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(0.32)\text{PbTiO}_3]-(0.08)\text{MgO}$ 조성의 분말 성형체를 1200°C 에서 10시간 소결한 시편의 미세조직 사진,

도4는 $(0.92)[(0.68)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(0.32)\text{PbTiO}_3]-(0.08)\text{PbO}$ 조성의 분말 성형체를 1200°C 에서 10시간 소결한 시편의 미세조직 사진,

도5는 $(0.92)[(0.68)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(0.32)\text{PbTiO}_3]-(0.08)\text{PbO}$ 조성에서 포함된 전체 Mg의 양에서 (a) 2%의 Mg가 부족한 조성(-2Mg), (b) 1%의 Mg가 부족한 조성(-1Mg), (c) 0%의 Mg가 부족한 조성(0Mg)과 (d) 1%의 Mg가 과잉인 조성(1Mg)인 분말 성형체들을 1200°C 에서 10시간 소결한 시편들의 미세조직 사진들,

도6은 $(0.92)[(0.68)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(0.32)\text{PbTiO}_3]-(0.08)\text{PbO}$ 조성에서 포함된 전체 Mg의 양에서 (a) 2%의 Mg가 부족한 조성(-2Mg)과 (b) 1%의 Mg가 과잉인 조성(1Mg)인 분말에 BaTiO_3 종자 단결정을 넣고 성형체를 1200°C 에서 10시간 소결한 시편들의 미세조직 사진들,

도7은 $(0.92)[(0.68)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(0.32)\text{PbTiO}_3]-(0.08)\text{PbO}$ 조성에서

포함된 전체 Mg의 양에서 1%의 Mg가 과잉인 조성(1Mg)의 분말에 (a) (100) 면, (b) (110) 면 및 (c) (111) 면의 판상형 BaTiO₃ 종자 단결정을 묻고 1200℃에서 10시간 열처리한 시편들에서 성장한 PMN-PT 단결정을 보여주는 시편의 단면 사진들,

도8은 (0.92)[(0.68)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-(0.32)PbTiO₃]- (0.08)PbO 조성에서 포함된 전체 Mg의 양에서 1%의 Mg가 과잉인 조성 (1Mg)의 분말에 BaTiO₃ 종자 단결정을 묻고 1200℃에서 20시간 열처리한 시편에서 성장한 PMN-PT 단결정(직경 1.5cm)을 보여주는 시편의 외형사진,

도9는 (0.9)[Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃]- (0.1)PbO 조성에서 x 값이 (a) 0.6과 (b) 0.25인 분말 성형체들을 1200℃에서 3 시간 소결한 시편들의 미세조직 사진들,

도10은 (0.9)[Pb(Zr_{0.25}Ti_{0.75})O₃]- (0.1)PbO 조성인 분말 성형체 안에 BaTiO₃ 종자 단결정을 넣고 1200℃에서 10시간 소결한 시편의 미세조직 사진,

도11은 (0.9)[Pb(Zr_{0.6}Ti_{0.4})O₃]- (0.1)[(0.95)PbO-(0.05)Cr₂O₃] 조성인 분말 성형체 안에 BaTiO₃ 종자 단결정을 넣고 1200℃에서 10시간 소결한 시편의 미세조직 사진,

도12는 (a) Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃와 (b) (0.7)[Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃]- (0.3)PbZrO₃ 조성을 1200℃에서 1시간 소결한 시편의 미세조직 사진들,

도13은 (0.8)[Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃]- (0.2)PbZrO₃ 분말에 (111)면의 판상형 BaTiO₃ 종자 단결정을 묻은 후에 1200℃에서 10시간 열처리한 시편에서 성장한 PZT 단결정을 보여주는 시편의 단면 사진,

도14는 티탄산바륨 다결정체의 모서리 위에 작은 종자 단결정(직경 3 mm; 두께 1.5 mm)을 올려놓고 종자 단결정 쪽의 온도를 1350℃가 되게 하고 반대쪽은 온도가 낮은 형태의 온도 기울기가 있는 조건에서 300 시간 동안 공기 중에서 열처리한 시편에서 성장한 단결정을 보여 주는 사진,

도15는 티탄산바륨 다결정체위에 (111) 이중 쌍정(Double Twin)을 포함

하는 티탄산바륨 단결정을 올려놓고 1350℃에서 15 시간 동안 열처리한 시편의 외형 사진,

도16은 세 조성의 각기 다른 분말들((99.9)BaTiO₃-(0.1)MnO₂ (mol%), (99.9)BaTiO₃-(0.1)NbO_{2.5} (mol%), (99.9)BaTiO₃-(0.1)CeO₂ (mol%))을 세 층(각 1.5 mm 두께)으로 순서대로 적층한 후에 그 위에 티탄산바륨 단결정을 올려놓고 1350℃에서 50시간 동안 열처리한 시편의 (a) 표면사진과 (b) 단면사진이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

이하에서는 첨부된 도면을 참조하면서 본 발명에 의한 페로브스카이트형 구조 산화물의 단결정 성장 방법을 상세하게 설명한다.

본 발명에 의한 페로브스카이트형 구조 산화물 단결정 성장 방법에서는 티탄산바륨 단결정과 같은 페로브스카이트형 구조 단결정과 페로브스카이트형 구조 산화물 다결정체를 접합시키고, 열처리하여 다결정체의 접합부에서 일어나는 비정상 입성장 현상에 의하여, 다결정체 안에서 종자 단결정과 동일한 구조가 계속 성장하게 하여, 결과적으로 종자 단결정이 접합된 원래의 다결정체와 동일한 조성을 가지면서도 종자 단결정과 동일한 구조를 가지는 페로브스카이트형 구조 산화물의 단결정을 얻는다. 따라서, 본 발명에 의한 방법에서 얻어지는 단결정은, 다결정체 조성을 가지고, 종자 단결정의 구조를 가지는 단결정이 된다. 본 명세서에서는 이를 '다결정체 조성의 단결정'이라고 한다.

본 발명에 의한 방법에 의하여 얻어진 각종 조성의 단결정들을 다시 종자 단결정으로 이용하여 다결정체와 접합시키고, 다결정체 안에서 종자 단결정과 동일한 구조가 계속 성장하게 하여 다결정체 조성의 단결정을 제조할 수 있다. 즉, 본 발명에 의하여 제조된 단결정들을 종자 단결정으로 반복적으로 활용하여 종자 단결정 비용을 줄일 수 있다.

도1은 본 발명의 방법에서 페로브스카이트형 구조의 종자 단결정(일차

종자 단결정은 티탄산바륨 단결정)을 페로브스카이트형 구조의 산화물 다결정체에 접합시키는 구조를 나타낸 모식도이다.

도1에서 보는 바와 같이, 다결정체 외부에 종자 단결정을 접합시키기 위해서는 분말 성형체나 다결정체위에 종자 단결정을 올려놓거나, 분말안에 종자 단결정을 넣고 성형하거나, 다결정체와 종자 단결정을 접합한 후에 그 접합체를 분말에 넣고 성형하도록 한다.

또한 본 발명에 의한 방법은 판상형이나 "┐"자형의 단결정을 이용함으로써, 다결정체와 종자 단결정의 접합면의 수를 증가시켜 종자 단결정의 성장을 촉진하는 것을 특징으로 한다.

Pb 계 페로브스카이트형 구조 산화물을 포함하는 페로브스카이트형 구조 산화물은 열처리 시에 분말의 조성 변화, 온도 구배 형성 또는 첨가제의 국부 첨가 등에 의해서 비정상 입성장이 일어난다. 또한 분말의 조성 변화, 온도 구배 형성 또는 첨가제의 국부 첨가 등에 의해서 그 비정상 입성장의 시작 온도, 비정상 입자들의 크기 및 개수 등이 변하게 된다. 본 발명에 의한 방법에서는, 분말의 조성 변화, 온도 구배 형성 또는 첨가제의 국부 첨가 등의 방법을 이용하여 다결정체에서 비정상 입성장을 제어하여, 다결정체 내부에서는 비정상 입성장이 억제되나 종자 단결정과 다결정체의 접합부에서는 비정상 입성장이 일어나서 단결정과 동일한 구조가 다결정체 내부로 성장하도록 열처리한다. 특히 다결정체의 구성성분의 비를 조절하거나, 다결정체의 특정 구성성분을 과량 첨가함으로써 다결정체 내에서의 비정상 입성장을 제어한다. 이로써 다결정체 내부에서는 비정상 입성장이 억제되지만 종자 단결정과 다결정체의 접합부에서는 비정상 입성장이 일어나서 종자 단결정이 다결정체 내부로 계속 성장하도록 열처리한다.

또는 온도 기울기를 이용하여 종자 단결정과 다결정체의 접합부가 다결정체 내부보다 온도가 높도록 하여 종자 단결정과 다결정체의 접합부에서 종자

단결정과 동일한 구조의 성장을 촉진하고 다결정체 내부에서는 비정상 입성장을 억제할 수 있는 온도 조건에서 계속 열처리함으로써 비정상 입성장을 제어한다.

또는 종자 단결정과 다결정체 사이에 비정상 입성장을 촉진하는 첨가물을 넣고 열처리하여 종자 단결정과 동일한 구조가 빠르게 성장할 수 있는 조건에서 열처리하여, 종자 단결정과 동일한 구조로 계속 성장하게 하여 실제로 응용할 수 있는 크기의 큰 단결정을 제조한다. 상기 비정상 입성장 시작 온도를 낮춤으로써 비정상 입성장을 촉진하는 물질은, Al_2O_3 , B_2O_3 , CuO , GeO_2 , Li_2O_3 , P_2O_5 , PbO , SiO_2 , V_2O_5 로 이루어진 첨가물 군으로부터 선택된 하나 또는 그 이상인 것이 바람직하다.

즉, 본 발명에 의한 페로브스카이트형 구조 산화물 단결정 성장 방법은, 종자 단결정과 다결정체의 접합부에서 일어나는 비정상 입성장을 이용하여, 수 센티미터 이상의 큰 페로브스카이트형 구조 단결정을 생산하고, 이와 같이 제조된 큰 페로브스카이트형 구조 단결정을 종자 단결정으로 다시 사용하여, 페로브스카이트형 구조 산화물의 다결정체와 접합하여 열처리함에 의하여 티탄산바륨 단결정과 동일한 구조가 다결정체 안으로 계속 성장시킴에 의하여, 다결정체 조성의 페로브스카이트형 구조 산화물의 단결정을 제조한다.

본 발명에 의한 방법에서, 상기 상기 단계(b)의 열처리 온도는, 티탄산바륨 단결정과 티탄산바륨 다결정체의 접합체를 이차 비정상 입성장 시작 온도보다 조금 낮은 온도에서 열처리하는 것임을 특징으로 한다. 이는 종자 단결정 이외의 다른 이차 비정상 입성장을 억제하면서 종자 단결정만을 성장시키기 위함이다.

본 발명에 의한 방법에서, 상기 페로브스카이트형 구조 산화물 다결정체는, 페로브스카이트 구조와 고용체를 형성하는 BaO , Bi_2O_3 , CaO , CdO , CeO_2 , CoO , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , HfO_2 , K_2O , La_2O_3 , MgO , MnO_2 , Na_2O , Nb_2O_5 , Nd_2O_3 , NiO , PbO , Sc_2O_3 , SmO_2 , SnO_2 , SrO , Ta_2O_5 , TiO_2 , UO_2 , Y_2O_3 , ZnO , ZrO_2 로 이루어진 첨가물군

으로부터 선택된 하나 또는 그 이상이 첨가된 페로브스카이트형 구조 다결정체인 것임을 특징으로 한다.

또한, 본 발명에 의한 페로브스카이트형 구조 산화물 단결정 성장 방법에서, 다결정체내에서 성장하는 단결정은 종자 단결정과 같은 결정방향을 가진다는 것을 이용하여, 종자 단결정의 결정 방향을 먼저 결정하고 원하는 특정 결정면과 결정 방향으로 연마하여 다결정체와 접합하여, 종자 단결정으로부터 다결정체내부에서 성장하는 단결정의 결정 방향을 쉽게 결정할 수 있다.

또한, 본 발명에 의한 페로브스카이트형 구조 산화물 단결정 성장 방법에서는, 종자 단결정으로부터 다결정체로 성장하는 단결정이 완전히 다 자라게 되면 성장한 단결정은 종자 단결정에 접합되었던 다결정체의 외형과 같은 모양을 가지게 된다는 것을 이용하여, 다결정체의 분말을 원하는 모양으로 성형하거나 다결정체를 복잡한 모양으로 가공하는 단계를 거친 후, 종자 단결정과 접합함에 의하여, 어렵고 가격이 비싼 단결정 가공 공정을 거치지 않고 원하는 복잡한 형상을 가지는 단결정을 쉽고 저렴하게 제조할 수 있다.

또한, 본 발명에 의한 페로브스카이트형 구조 산화물 단결정 성장 방법에서는, 티탄산바륨 종자 단결정과 다결정체의 접합부에서만 비정상 입성장이 일어나고 다결정체에서는 비정상 입성장이 억제되도록 다결정체의 조성, 온도, 온도 기울기와 분위기 등을 조절한다. 그리고 열처리 온도, 열처리 분위기 (공기, 산소, 진공 등), 열처리 압력 (가압소결), 액상량과 첨가물 등을 조절하는 방법을 통하여 다결정체의 기공률(Porosity)과 기공모양(Pore Shape)을 조절할 수가 있고, 여러 기공률과 기공모양을 갖는 다결정체를 제조하면 다양한 기공조직을 가지는 단결정을 제조할 수 있고, 완전 치밀화된 다결정체에서 단결정을 성장시키면 기공이 없는 완전 치밀화된 단결정을 경제적인 방법으로 대량생산할 수 있다. 본 발명에 의하여 제조된 20x20 mm 이상의 큰 티탄산바륨 종자 단결정을 이용하여, 티탄산바륨 고용체, Pb 계 페로브스카이트(PbTiO_3 (PT),

$\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT), $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN), $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$, $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZN), $(1-x)\text{PZN}-x\text{PT}$ 등)와 고용체 조성의 Pb 계 페로브스카이트 고용체 단결정들 등과 같이 티탄산바륨과 조성이 다르지만 같은 페로브스카이트형 구조를 가지는 산화물의 단결정을 경제적으로 대량생산할 수 있다.

이하 본 발명의 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.

하기 실시예 1 내지 실시예 8은 Pb 계 페로브스카이트형 구조 산화물의 단결정들 중에서 압전 특성이 특히 우수한 $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(x)\text{PbTiO}_3$ 계의 산화물을 다결정체로 하여, 그 구성성분의 비를 조절하거나 그 특정 구성성분을 과량으로 첨가한 후 열처리한 다음 비정상 입정상을 관찰하였다. 먼저 실험에 사용될 $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(x)\text{PbTiO}_3$ 분말을 Columbite precursor법으로 제조하였다. 그 제조 공정은 다음과 같다. 마그네슘 카보네이트 하이드록시드 ($4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 및 산화 니오븀(Nb_2O_5) 분말을 에탄올에서 불밀링하고, 1100°C 에서 4시간동안 하소하여 니오븀산 마그네슘(MgNb_2O_6)을 합성하였다. 하소된 니오븀산 마그네슘은 산화납(PbO)과 이산화티탄(TiO_2) 분말과 혼합하여 다시 불밀링하고 850°C 에서 4시간동안 하소하여 최종적으로 $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(x)\text{PbTiO}_3$ 분말을 합성하였다. 여기서 니오븀산 마그네슘과 이산화티탄의 비를 조절하여 $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(x)\text{PbTiO}_3$ 에서 x 값이 다른 분말들을 제조하였다. 일축가압성형으로 분말 성형체(직경 10mm, 높이 3mm)를 만들고, 다시 200MPa의 압력으로 냉간 정수압하였다. 분말 성형체는 이중의 백금(Pt) 도가니 안에서 백금판 위에 올려놓고 소결하였고, 시편 주위에 분위기 분말로서는 지르콘산납($\text{PbZrO}_3[\text{PZ}]$) 및 산화납 분말을 두어 소결 중 산화납의 휘발을 억제하였다.

<실시예 1>

$(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(x)\text{PbTiO}_3$ 조성에서 (a) $x=0.32$, (b) $x=0.5$ 으로 조절한 후 1200°C 에서 10시간 소결하였다. 그 결과 소결된 시편들의 미세조직 사

진들은 도2에 나타나 있다. 이는 PMN-PT의 구성성분 비의 변화, 즉 PMN과 PT의 함량 변화에 따라서 입자 성장의 거동이 변하는 것을 입증한다. (a) $x=0.32$ (PMN/PT=68/32)인 경우에는 입자 분포가 균일한 정상 입성장 거동을 나타내었다. 그러나 (b) $x=0.5$ (PMN/PT=5/5)인 경우에는 비정상 입성장이 일어났음이 관찰되었다. 이는 $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(x)\text{PbTiO}_3$ 에서 x 값, 즉 PbTiO_3 의 비율이 일정값 이상이면 비정상 입성장이 일어난다는 것을 알 수 있었다.

<실시예 2>

$(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(x)\text{PbTiO}_3$ 계에서 정방정(tetragonal) 상과 능면정(rhombohedral) 상의 경계인 MPB(Morphotropic phase boundary)는 $(0.68)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(0.32)\text{PbTiO}_3$ 조성 부근에 있는데, 이러한 MPB 조성은 우수한 압전 특성을 보인다고 알려져 있다. 따라서 본 실시예에서는 MPB 조성의 $(0.68)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(0.32)\text{PbTiO}_3$ 분말들을 상기 실시예1에서와 같이 Columbite precursor법으로 제조하였다. 그러나 실시예1과는 달리, 분말 제조 중에 과량의 Mg, Pb, Nb 및 Ti를 각각 첨가하여 열처리하였다. 그 결과는 도3 내지 도4에 나타나 있다.

도3은 $(0.68)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(0.32)\text{PbTiO}_3$ 의 조성식에 포함된 Mg의 양에 비하여 8%의 MgO를 과량으로 첨가한 후에 1200°C 에서 10시간 소결함으로써 얻어진 시편의 미세조직 사진이다. Mg이 과량으로 첨가되지 않거나 소량만이 첨가된 경우에는 정상 입성장의 거동을 나타내었으나, 도3과 같이 일정량 이상의 과량 MgO가 첨가되는 경우에는 비정상 입성장이 일어났다. 이는 비정상 입자가 기지상 입자보다 평균 3배 이상 크고, 전체 입자의 크기 분포가 이중 분포(Bimodal distribution of grain size)를 나타내기 때문에, 이를 토대로 비정상 입성장이 일어났음을 알 수 있다.

도4는 $(0.68)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(0.32)\text{PbTiO}_3$ 의 분말에 8mol%의 PbO를 과잉으로 첨가한 후 1200°C 에서 10시간 열처리함으로써 형성된 시편의 미세조직 사

진이다. 상기 도3의 경우와 같이, PbO가 과량으로 첨가되지 않거나(도2a), 소량 첨가된 경우에는 정상 입성장 거동을 나타내었다. 그러나 일정량 이상의 과량 PbO를 첨가하는 경우(도4)에는 비정상 입성장이 일어났음을 관찰할 수 있었다. 과량의 PbO가 첨가된 경우들 중에서도, PbO의 양이 증가할 수록 비정상 입자들의 단위 면적당 개수는 줄어드는 반면, 비정상 입자들의 평균 크기는 증가함을 알 수 있었다.

도면에는 나타나 있지 않지만, $(0.68)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(0.32)\text{PbTiO}_3$ 의 분말에 과량의 Nb 및 Ti를 첨가한 후 열처리한 경우에는 비정상 입성장이 일어나지 않았다. 이로써 다결정체의 구성성분 중 특정 성분만이 과량으로 첨가될 때 비정상 입성장을 일으킨다는 것을 알 수 있었다.

<실시예 3>

상기 실시예 1 및 실시예2에서는 $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(x)\text{PbTiO}_3$ 계에서 x가 일정값 이상인 경우, 즉 다결정체의 구성성분의 조성비가 변경된 경우나 MgO 또는 PbO 등과 같은 다결정체의 특정 구성성분이 첨가된 경우에 비정상 입성장이 일어난다는 것을 보여주었다. 본 실시예에서는 과량의 PbO가 첨가된 $(0.68)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(0.32)\text{PbTiO}_3$ 의 분말에 Mg를 과량으로 첨가하거나 부족하게 넣는 경우의 입자 성장 거동을 관찰하였다. 상기 실시예 1 및 실시예 2와 같은 방법으로 제조된 분말 $(0.68)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(0.32)\text{PbTiO}_3$ 의 화학당량 조성에 포함된 Mg의 양에 대해서 15% 부족한 조성으로부터 15%가 과량 첨가된 조성들을 제조하였다.

도5는 $(0.92)[(0.68)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(0.32)\text{PbTiO}_3]-(0.08)\text{PbO}$ 조성에서 포함된 전체 Mg의 양에서 (a) 2%의 Mg가 부족한 조성(-2Mg), (b) 1%의 Mg가 부족한 조성(-1Mg), (c) 0%의 Mg가 부족한 조성(0Mg)과 (d) 1%의 Mg가 과잉인 조성(1Mg)인 분말 성형체를 1200℃에서 10시간 소결한 시편들의 미세조직 사진들이다. 상기와 같은 조건하에서 접합체를 열처리한 결과, (b) 및 (c)의 경우만

비정상 입성장이 뚜렷하게 관찰되었다. 즉, 1%의 Mg이 부족한 조성 및 Mg의 양이 조성식과 일치하는 조성인 경우에 비정상 입성장이 관찰되었다. 그러나, (a)와 같이 Mg가 1%보다 더 부족한 조성에서는 비정상 입성장도 일어나지 않았고, 기지상 입자들의 성장 또한 크게 억제되었다. 이와 같이, Mg가 일정량 이상 과부족한 경우, 즉 Nb가 일정량 이상 과량인 경우에는 기지상 입자들의 성장과 비정상 입성장 모두가 억제되었다. 그러나, (d)에서와 같이 일정량 이상의 Mg가 과량으로 첨가되는 경우에는 비정상 입자들의 개수가 증가함에 따라 비정상 입자들의 크기가 감소하였으나, 기지상 입자들의 성장은 촉진되어 균일한 입자 크기 분포를 보였다.

상기 도5의 분말들에 BaTiO_3 종자 단결정을 넣고 1200°C 에서 10시간 열처리하여 종자 단결정의 성장을 관찰하였다. 도6(a)에서와 같이 1% 이상의 Mg이 부족한 조성에서는 비정상 입성장도 일어나지 않았고, 종자 단결정도 성장하지 않았다. 비정상 입자와 기지상 입자의 크기 차이가 커서 비정상 입성장이 뚜렷이 일어난 시편들(도5(b) 및 도5(c))에서는 종자 단결정이 성장하였다. 그러나 이 경우에는 종자 단결정과 비정상 입자들이 만나게 되면 비정상 입자가 단결정의 성장을 방해하여 종자 단결정이 일정 크기 이상으로 성장하지 못하였고, 또한 비정상 입자가 성장하는 단결정 안에 포획되어 단결정의 품질을 저하시켰다. 그러나 도6(b)에서와 같이 1%이상의 Mg가 과량인 조성에서는 종자 단결정이 빠르게 성장하였고, 전체적으로 입자 크기 분포가 균일하고 비정상 입자들의 크기가 작아 종자 단결정의 성장을 방해하지 않았고, 또한 비정상 입자가 성장하는 단결정 안에 포획되지도 않았다. 따라서 MPB 조성의 PMN-PT 단결정을 효과적으로 성장시키기 위해서는, 일정량 이상의 MgO 및 PbO를 동시에 첨가하는 것이 필수적이다.

<실시예 4>

다결정체 내에서의 종자 단결정의 성장 속도는 종자 단결정의 결정 방향

에 따라 크게 변한다. 본 실시예에서는 상기 실시예 3에서와 같이 1%의 Mg가 과량으로 첨가된 $(0.92)[(0.68)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(0.32)\text{PbTiO}_3]-(0.08)\text{PbO}$ 분말을 제조하였고, 결정 방향이 다른 판상형의 BaTiO_3 종자 단결정을 상기 분말에 넣고 열처리하였다.

도7은 $(0.92)[(0.68)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(0.32)\text{PbTiO}_3]-(0.08)\text{PbO}$ 조성에서 포함된 전체 Mg의 양에서 1%의 Mg가 과잉인 조성 (1Mg)의 분말에 (a) (100) 면, (b) (110) 면 및 (c) (111) 면의 판상형 BaTiO_3 종자 단결정을 묻고 1200°C 에서 10시간 열처리한 시편에서 성장한 PMN-PT 단결정을 보여주는 시편의 단면 사진들이다. 티탄산바륨 종자 단결정과 성장한 PMN-PT 단결정의 경계면을 보여주는 단면 사진들로부터, 티탄산바륨 종자 단결정은 PbO 액상 내에서 화학적으로 안정하고 또한 PMN-PT와 격자상수도 유사하여 PMN-PT 다결정체 내부로 연속적으로 성장할 수 있어, 티탄산바륨 단결정이 PMN-PT와 조성이 다르다고 해도 이를 종자 단결정으로서 이용하여 PMN-PT 단결정을 성장시킬 수 있음을 알 수 있었다. (a)와 같이 (100)면의 판상형 BaTiO_3 종자 단결정을 사용한 경우에는 성장면이 (100)면을 유지하였으나 성장 속도는 $20\ \mu\text{m}/\text{h}$ 정도로 현저히 느렸다. 반면에, (110)면 및 (111)면의 티탄산바륨 종자 단결정을 사용한 경우에는 성장 속도가 $100 \sim 300\ \mu\text{m}/\text{h}$ 정도로 나타나 (100)면에 비해서 매우 빨랐다. 그러나 (111)면의 종자 단결정의 경우에는 성장면이 (111)면으로 유지되지 못하고 삼각형 모양의 단결정이 성장하여 넓은 면의 PMN-PT 단결정을 제조하기가 어려웠으나, (110)면의 종자 단결정을 사용하면 단결정 성장 속도도 빠르고, 넓은 면적의 PMN-PT 단결정을 제조할 수 있었다.

도8은 $(0.92)[(0.68)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(0.32)\text{PbTiO}_3]-(0.08)\text{PbO}$ 조성에서 포함된 전체 Mg의 양에서 1%의 Mg가 과잉인 조성 (1Mg)의 분말에 BaTiO_3 종자 단결정을 묻고 1200°C 에서 20시간 열처리한 시편에서 성장한 PMN-PT 단결정을 보여주는 시편의 외형사진이다. 이 사진에서는 시편 표면의 중앙에서 직경

1.5cm 이상의 크기의 PMN-PT 단결정이 관찰되었다. 즉 20시간의 단기간 열처리로 직경 1.5cm 이상의 크기를 갖는 PMN-PT 단결정이 제조되었음을 나타내는 것이다. 또한 판상형 티탄산바륨 종자 단결정을 1%의 Mg이 과량 첨가된 $(0.92)[(0.68)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(0.32)\text{PbTiO}_3]-(0.08)\text{PbO}$ 분말 성형체 위에 올려놓고 1200℃에서 20시간 열처리한 경우에도 종자 단결정으로부터 PMN-PT 단결정이 성장하는 것을 확인하였다. 따라서 티탄산바륨 종자 단결정을 분말 성형체 안에 넣거나, 분말 성형체 위에 올려 놓는 모든 경우에 있어 종자 단결정은 다결정체 안으로 빠르게 성장하였다. 또한, 판상형의 종자 단결정보다 'ㄱ'자 모양 등과 같은 종자 단결정을 사용하였을 때, 종자 단결정과 다결정체와의 접합면이 증가하여, 결과적으로 성장면의 수가 증가하여 더욱 빠르게 단결정을 제조할 수 있었다.

상기 실시예1 내지 실시예4를 통해, $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(x)\text{PbTiO}_3$ 계에서 x값이 일정값 이상인 경우, 즉 다결정체의 구성성분의 조성비가 변하는 경우나, 과량의 PbO, MgO이 첨가된 경우, 즉 다결정체의 특정 구성성분이 과량 첨가된 경우에 비정상 입성장이 일어남을 알 수 있었다. 다시 말하면, 비정상 입성장은 Pb, Mg, Nb 및 Ti의 비율과 첨가물에 따라 촉진 또는 억제되면서 그 양상이 변화하는 것을 관찰하였다. 따라서 PMN-PT 단결정 성장을 최적화하기 위하여 PMN-PT의 각 구성성분의 조성비를 변경하고 특정 구성성분을 과량 첨가할 수 있음이 입증되었다. 그리고, 이러한 방식으로 제조된 PMN-PT 단결정들을 다시 종자 단결정으로 이용하여, 조성은 같으나 PMN과 PT비가 다른 $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ 단결정을 경제적으로 제조할 수 있음을 알 수 있었다.

<실시예 5>

Pb 계 페로브스카이트형 구조의 산화물 소결체의 치밀화에 영향을 주는 분말 조성(구성성분의 비, 첨가물의 종류와 함량), 소결 온도, 소결 분위기(공기, 산소 또는 진공 등), 소결 압력(Pressure Sintering), 액상량, 분위기 분말

(Atmospheric Powder)과 도가니의 밀봉 상태 등을 조절하면, 소결체의 기공률과 기공 모양 등을 변화시킬 수 있다. 다결정체 내의 기공은 단결정 성장 중에 단결정 내에 포획되므로, 다결정체의 기공률과 기공 모양은 성장한 단결정의 기공률에도 직접적인 영향을 준다. 따라서 다결정체의 미세조직을 제어하면 기공을 포함하지 않는 단결정, 기공을 포함하는 단결정과, 각기 다른 기공 크기나 모양을 갖는 단결정 등 다양한 조직을 갖는 단결정들을 제조할 수 있다.

하기 표1은 MPB 조성의 $(0.68)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(0.32)\text{PbTiO}_3$ 분말에 각각의 양의 과량 PbO 및 MgO를 첨가하여 만든 분말들을 1200℃에서 1시간 소결한 소결체의 상대밀도 값들을 보여준다.

【표 1】

PbO MgO	0	2	8
0	98	96	93
1	97	97	94
8	97	98	94

상기 표1에 나타난 바와 같이, $(0.68)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(0.32)\text{PbTiO}_3$ 조성의 분말에 상기와 같은 과량의 MgO 및 PbO를 첨가하고 열처리한 결과, 소결체의 밀도 및 입자 크기 등의 미세 조직이 연속적으로 변화였다. 과량의 MgO 및 PbO가 전혀 첨가되지 않은 경우에 있어서 상대밀도는 약 98%이었으나, 8mol%의 PbO가 과량으로 첨가된 조성의 경우에는 약 93%로 감소하였다. 첨가되는 PbO의 양이 증가할수록 제조된 소결체의 밀도는 연속적으로 감소하였고, 기공의 크기도 증가하였다. 그러나, MgO의 경우는 PbO와는 달리, 첨가량이 증가할수록 소결체의 밀도가 조금씩 증가하였고 기공의 크기도 감소하였다. 과량의 MgO가 첨가되지 않았거나 적게 첨가된 경우에는, 과량의 PbO가 많이 첨가된 조성에서만 종자

단결정으로부터 PMN-PT 단결정이 성장할 수 있었고, 이 경우 다결정체의 밀도가 낮으므로 이로부터 성장한 단결정의 밀도 또한 약 94% 정도로 낮았다. 그러나, 일정량 이상 과량의 MgO이 첨가된 시편에서는 PbO를 소량만 첨가하여도 종자 단결정으로부터 PMN-PT 단결정이 성장하였기 때문에, 이 경우 밀도가 높은 다결정체에서 단결정을 성장시킨 것이므로, 밀도가 97%이상인 PMN-PT 단결정을 얻을 수 있었다.

상기 표1의 조성의 분말들을 진공 분위기에서 50MPa의 압력으로 가압 소결하여 치밀화시킨 경우에 99%이상의 높은 상대 밀도를 갖는 다결정체를 제조할 수 있었다. 과량의 PbO가 소량 첨가된 조성은 많이 첨가된 경우에 비하여 쉽게 치밀화시킬 수 있었지만, 이 경우 종자 단결정의 성장이 일어나지 않거나 성장 속도가 $50\mu\text{m/h}$ 이하로 너무 느렸다. 그러나 과량의 PbO 및 MgO가 충분히 첨가된 경우에는 99%이상의 높은 상대 밀도를 갖는 단결정을 제조할 수 있었다. 또한 일차 소결 과정에서 가압 소결 공정으로 높은 밀도의 소결체를 제조하고, 이차 열처리 과정에서 완전 치밀화된 다결정체와 티탄산바륨 종자 단결정을 접합하여 열처리하면, 매우 치밀한 PMN-PT 단결정을 제조할 수 있었다. 본 발명에 따른 방법에 의해, 다결정체의 밀도를 조절하여 수 %의 기공을 포함하거나, 완전 치밀화된 PMN-PT 단결정을 제조할 수 있으므로, 원하는 다양한 기공률을 갖는 PMN-PT 단결정들을 저렴하게 대량 생산할 수 있다.

<실시예 6>

본 실시예에서는 Pb 계 페로브스카이트형 구조 산화물들 중에서 압전재료로서 가장 널리 이용되고 있는 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT)에서 구성성분의 비를 변화시키거나, 특정 구성성분 또는 첨가제를 과량 첨가함으로써 비정상 입성장을 유도하여 PZT 단결정을 제조하였다. PZT 분말은 PbO, ZrO_2 , 및 TiO_2 분말들에 탄올에서 볼밀링하고 800°C 에서 4시간 동안 하소하여 합성하였다. 또한 ZrO_2 , 및 TiO_2 의 비율을 조절하여 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 에서 x값이 다른 분말들을 제조하였다.

일축가압성형으로 분말 성형체(직경 10mm, 높이 3mm)를 만들고, 다시 200MPa의 압력으로 냉간 정수압하였다. 분말 성형체는 이중의 백금 도가니 안에서 백금판 위에 올려놓고 소결하였고, 시편 주위에 분위기 분말로 자르콘산납($\text{PbZrO}_3[\text{PZ}]$) 및 PbO 분말을 두어 소결중 PbO 의 휘발을 억제하였다.

도9는 $(0.9)[\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3]-(0.1)\text{PbO}$ 조성에서 x 값이 (a) 0.6과 (b) 0.25인 분말 성형체들을 1200°C 에서 3시간 소결한 시편들의 미세조직 사진들이다. (a) $x=0.6$ 인 경우에는 입자 크기 분포가 균일한 정상 입성장 거동을 나타내었다. 그러나 PT 함량이 일정량 이상인 경우, 즉 $x=0.25$ 인 (b)의 경우에는 과량의 PbO 가 첨가되면 비정상 입정상이 일어남을 알 수 있었다. 이는 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 에서 x 값 즉, PbTiO_3 의 비율이 일정값의 조성에 과량의 PbO 가 첨가되면 비정상 입성장이 일어난다는 것을 알 수 있었다.

도10은 $(0.9)[\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3]-(0.1)\text{PbO}$ ($x=0.25$) 조성인 분말 성형체 안에 BaTiO_3 종자 단결정을 넣고 1200°C 에서 10시간 소결한 시편의 미세조직 사진이다. PbZrO_3 의 비율 즉, x 값이 일정값 이상인 경우에는 비정상 입성장과 종자 단결정의 성장이 일어나지 않았지만, 비정상 입성장이 일어난 시편(도10($x=0.25$)))에서는 종자 단결정이 성장하였다.

도11은 $(0.9)[\text{Pb}(\text{Zr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4})\text{O}_3]-(0.1)[(0.95)\text{PbO}-(0.05)\text{Cr}_2\text{O}_3]$ 조성인 분말 성형체 안에 BaTiO_3 종자 단결정을 넣고 1200°C 에서 10시간 소결한 시편의 미세조직 사진이다. PZT의 구성원소인 PbO , ZrO_2 와 TiO_2 외에 첨가된 Cr_2O_3 는 $x=0.6$ 인 조성에서 비정상 입성장을 촉진하여 종자 단결정이 성장하였다.

본 실시예를 통해, $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT)에서의 비정상 입성장은 PZT 분말에서의 PbTiO_3 함량이 증가하면 일어나고 또한 과량의 PbO 및 B_2O_3 , CoO , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 , MnO , MoO_3 , Nb_2O_5 , NiO , V_2O_5 , WO_3 , ZnO 등의 첨가물이 첨가되면 비정상 입성장이 촉진 또는 억제되면서 그 성장 양상이 변한다는 것이 입증되었다. 따라서, $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 에서 x 값이 커서 비정상 입성장이 일어나지 않는 경

우에는 비정상 입성장을 유발하는 첨가물을 첨가한다. 또한 x 값이 작아 비정상 입성장이 과도하게 일어나는 경우에는, 비정상 입성장을 억제하는 첨가물을 첨가하면, 비정상 입성장을 제어할 수 있고 따라서 종자 단결정을 성장시킬 수가 있다.

본 발명에 따라 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 에서 Pb, Zr 및 Ti의 비를 조절하거나, 또는 비정상 입성장을 촉진 또는 억제하는 첨가물을 첨가한 후 열처리시킴으로써 PZT 단결정을 제조할 수 있었다. 본 발명에 방법에서 PZT 단결정의 크기는 종자 단결정의 크기에 비례하므로, 수 cm이상의 티탄산바륨 종자 단결정을 이용한다면, 수 cm이상의 PZT 단결정을 저렴하게 대량생산할 수가 있다.

<실시예 7>

본 실시예에서는, $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 에서 비정상 입성장을 촉진하기 위하여 100nm 크기의 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 분말을 사용하였고, $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$, 분말에 PbZrO_3 분말을 혼합하여 분말 성형체를 제조하였다. 일축가압성형으로 분말 성형체(직경 10mm, 높이 3mm)를 만들고, 다시 200MPa의 압력으로 냉간 정수압하였다. 분말 성형체는 이중의 백금 도가니 안에서 백금판 위에 올려놓고 소결하였고, 시편 주위에 분위기 분말로서 지르콘산납($\text{PbZrO}_3[\text{PZ}]$) 분말을 두어 소결 중 PbO의 휘발을 억제하였다.

도12는 1200℃에서 1시간 소결한 (a) $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 와 (b) $(0.7)[\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3]-(0.3)\text{PbZrO}_3$ 조성을 1200℃에서 1시간 소결한 시편의 미세조직 사진들이다. $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 조성에서는 비정상 입성장이 일어나지 않았으나, 일정량 이상의 PbZrO_3 가 첨가되면서 PZT에서 비정상 입성장이 일어나기 시작하였고, 30mol% 이상의 PbZrO_3 가 첨가되면 PZT에서 비정상 입성장이 아주 활발히 일어남을 알 수 있었다.

도13은 $(0.8)[\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3]-(0.2)\text{PbZrO}_3$ 분말에 (111)면의 판상형 BaTiO_3 종자 단결정을 묻은 후에 1200℃에서 10시간 열처리한 시편에서 성장한

PZT 단결정을 보여주는 시편의 단면 사진이다. 도12(a)에서와 같이 PbZrO_3 가 적게 첨가된 조성에서는 비정상 입성장이 일어나지 않았고 티탄산바륨 종자 단결정이 성장하지 않았다. 그러나 도13과 같이 일정량 이상의 PbZrO_3 가 첨가되어 비정상 입성장이 일어나는 조성에서는 티탄산바륨 단결정과 동일한 구조가 PZT 다결정체 내부로 연속적으로 성장하여 PZT 단결정을 제조할 수 있었다.

$\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT)에서 나노 크기의 분말을 이용하여 입자 성장의 구동력을 증가시킨 경우에는 PbZrO_3 의 첨가시 비정상 입성장이 일어났고 종자 단결정도 성장하였다. 본 발명에 방법에서 사용한 분말 또는 입자의 크기를 나노 크기 정도로 작게 하면 비정상 입성장도 일어나고 x값이 큰 PZT도 제조할 수 있다.

<실시예 8>

도14는 40x40x7 mm 크기의 티탄산바륨 분말 성형체(25g)를 제조하여 200 MPa의 정수압으로 가압한 후에, 티탄산바륨 성형체의 모서리 위에 직경 3mm 크기의 작은 티탄산바륨 종자 단결정을 올려놓고, 종자 단결정 쪽의 온도를 1350℃가 되게 하고 반대편 모서리 쪽은 온도가 낮은 형태의 온도 기울기가 있는 조건에서 300 시간 동안 열처리한 시편의 외형사진이다. 온도 기울기로 인하여 열처리중에 다결정체부분은 이차 비정상 입성장 시작온도 이하에 있었기 때문에 다결정체에서는 이차 비정상 입자가 생성되지 않았으나, 이차 비정상 입성장 시작 온도 이하에서 성장하기 시작한 종자 단결정과 동일한 구조가 다결정체 내부로 계속 성장하여 가로 25 mm x 세로 25 mm x 두께 5 mm 크기의 단결정이 제조되었다. 온도 기울기를 이용하여 다결정체에서 이차 비정상 입성장을 효과적으로 억제하여, 종자 단결정과 동일한 구조가 이차 비정상 입자의 방해를 받지 않고 계속 성장할 수 있어 가로 25 mm x 세로 25 mm x 두께 5 mm 크기 이상의 단결정을 제조할 수 있었다.

본 실시예를 통해 종자 단결정과 다결정체의 접합체에서 단결정 쪽에는

온도가 높고 다결정체 쪽에는 온도가 낮도록 온도 구배를 형성함으로써 단결정이 성장할 수 있음을 알 수 있었다.

<실시예 9>

도15는 티탄산바륨 분말 성형체(직경 15 mm, 높이 7 mm)위에 (111) 이중 쌍정(Double Twin)을 포함하는 티탄산바륨 단결정을 올려놓고 1350℃에서 15 시간 열처리한 시편의 외형 사진이다. 도15와 같이 (111) 이중 쌍정과 같은 결함을 포함하는 티탄산바륨 단결정을 종자 단결정으로 사용한 경우는 다결정 내에서 성장한 단결정내부에서도 (111) 이중 쌍정이 관찰되었고, 결함을 포함하지 않는 단결정을 사용했을 때보다 다결정체내에서 단결정의 성장속도가 빨라, (111) 이중 쌍정과 같은 결함이 다결정체내부로의 성장을 촉진하였다. (111) 이중 쌍정을 포함하는 작은 티탄산바륨 단결정을 티탄산바륨 다결정체와 접합하여 (111) 이중 쌍정을 포함하는 큰 티탄산바륨 단결정을 제조하였고, 제조된 (111) 이중 쌍정을 포함하는 큰 티탄산바륨 단결정을 다시 종자 단결정으로 사용하여 보다 큰 티탄산바륨 단결정을 빠르게 제조할 수 있었다.

<실시예 10>

도16은 세 종류의 분말들((99.9)BaTiO₃-(0.1)MnO₂ (mol%), (99.9)BaTiO₃-(0.1)NbO_{2.5} (mol%), (99.9)BaTiO₃-(0.1)CeO₂ (mol%))을 각각 직경 15 mm와 각 1.5 mm 두께로 순서대로 적층하여 조성구배를 가지는 분말 성형체를 만든 후에 200MPa에서 냉간 정수압 성형을 하였다. 제조된 성형체위에 티탄산바륨 단결정을 올려놓고 1350℃에서 50 시간 열처리한 시편의 (a) 표면사진과 (b) 단면사진이다. 티탄산바륨 종자 단결정은 먼저 MnO₂를 포함하는 부분으로 성장하기 시작하였고 계속하여 NbO_{2.5}와 CeO₂가 포함된 부분으로 성장하여 순수한 티탄산바륨-Mn 고용체-Nb 고용체-Ce 고용체의 네 부분으로 이루어진 연속적인 조성구배가 있는 티탄산바륨 고용체 단결정을 제조하였다. 일반적인 액상단결정 성장법으로 제조하기는 단결정 내부에 조성구배가 있는 단결정을 제조하는 것은

어려워, 조성구배가 있는 단결정을 제조할 수 있다는 것은 고상 단결정 성장법의 중요한 장점이 된다.

【발명의 효과】

이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명에 의한 페로브스카이트형 구조 산화물 단결정 성장 방법은, 특별한 장치가 필요없이도 일반적인 열처리 공정을 통하여 순수한 티탄산바륨 단결정, 고용체 조성의 티탄산바륨 단결정, Pb 계 페로브스카이트 단결정들, 고용체 조성의 Pb 계 페로브스카이트 단결정들과 같은 페로브스카이트형 구조 단결정들을 제조할 수 있으므로, 경제적인 방법으로 수 cm 크기 이상의 페로브스카이트형 구조 단결정들을 대량으로 생산할 수 있는 장점이 있다. 또한, 본 발명에 의한 페로브스카이트형 구조 산화물의 단결정 성장 방법은 단결정의 크기에 제한 없이 단결정을 성장시킬 수 있으며, 단결정 제조의 재현성이 높으며, 단결정 내부에 조성구배가 있는 단결정을 제조할 수 있으며, 단결정내부의 기공률, 기공크기와 모양을 조절할 수 있으며, 종자 단결정과 접하는 다결정체를 원하는 형태로 만들어 열처리하면 복잡한 형태의 단결정을 어려운 단결정 가공공정을 거치지 않고 제조할 수 있으며, 제조된 단결정들을 다시 반복적으로 종자 단결정으로 사용할 수 있어 다양한 종자 단결정을 저렴하게 제조할 수 있고, 티탄산바륨(BaTiO_3) 및 Pb 계 페로브스카이트형 구조 산화물뿐만 아니라, 비정상 입성장이 일어나는 모든 페로브스카이트형 구조 산화물 계에도 응용될 수 있다.

특허청구범위

1. 열처리에 의해 비정상 입성장 현상이 발생하는 페로브스카이트형 구조 산화물의 단결정 성장 방법에 있어서,

페로브스카이트형 구조의 종자 단결정을 페로브스카이트형 구조 산화물의 다결정체에 접합시키는 단계(a); 및

상기 종자 단결정 및 다결정체의 접합체를 열처리하여 다결정체 안에서 종자 단결정과 동일한 구조가 계속 성장하게 하는 단계로서, 상기 열처리는, 다결정체와 종자 단결정과 접합부에서는 비정상 입성장을 유도시키고 다결정체 내부에서는 비정상 입성장을 억제하는 조건 하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 단계(b)를 포함하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트형 구조 산화물의 단결정 성장 방법.

2. 제 1 항에 있어서, 상기 단계(b)의 열처리는, 상기 페로브스카이트형 구조 다결정체의 구성성분의 비를 조절하는 조건 하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트형 구조 산화물의 단결정 성장 방법.

3. 제 1 항에 있어서, 상기 단계(b)의 열처리는, 상기 페로브스카이트형 구조 다결정체의 특정 구성성분을 본 조성보다 과잉으로 첨가하는 조건 하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트형 구조 산화물의 단결정 성장 방법.

4. 제 1 항에 있어서, 상기 단계(b)의 열처리는, 종자 단결정과 다결정체의 접합체에, 단결정 쪽에는 온도가 높고 다결정체 쪽에는 온도가 낮은 온도 구배가 형성되도록 조절되는 조건 하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트형 구조 산화물의 단결정 성장 방법.

5. 제 1 항에 있어서, 상기 단계(b)의 열처리는, 종자 단결정과 다결정체 사이에 비정상 입성장을 촉진하는 첨가물을 국부적으로 첨가하는 조건 하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트형 구조 산화물의 단결정 성장 방법.
6. 제 2 항 또는 제 3 항에 있어서, 상기 다결정체는, 각 구성성분의 비가 변하거나 특정 구성성분이 과잉으로 첨가될 때 비정상 입성장이 일어나는 Pb 계 페로브스카이트형 구조 다결정체인 것임을 특징으로 하는 페로브스카이트형 구조 산화물의 단결정 성장 방법.
7. 제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 단계(a)는, 페로브스카이트형 구조 산화물의 분말 성형체나 다결정체 위에 종자 단결정을 올려놓거나, 분말안에 종자 단결정을 넣고 성형하거나, 다결정체와 종자 단결정을 접합한 후에 그 접합체를 분말에 넣고 성형하는 것에 의하여 수행되는 것임을 특징으로 하는 페로브스카이트형 구조 산화물의 단결정 성장 방법.
8. 제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 방법에 의하여 제조된 페로브스카이트형 구조의 단결정을 상기 단계(a)에서의 종자 단결정으로 이용하는 것임을 특징으로 하는 페로브스카이트형 구조 산화물의 단결정 성장 방법.
9. 제 6 항에 있어서, 상기 종자 단결정은 티탄산 바륨 및 티탄산 바륨과 동일한 결정 구조를 가지는 페로브스카이트형 구조의 단결정인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트형 구조 산화물의 단결정 성장 방법.

10. 제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 단계(a) 이전에 종자 단결정의 결정 방향을 먼저 결정하고 특정 결정면과 결정 방향으로 연마하여 다결정체와 접합하여, 종자 단결정으로부터 다결정체내부에서 성장하는 단결정의 결정 방향을 결정하는 단계를 더 포함하는 것임을 특징으로 하는 페로브스카이트형 구조 산화물의 단결정 성장 방법.

11. 제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 단계(a) 이전에 다결정체의 분말을 원하는 모양으로 성형하거나 다결정체를 복잡한 모양으로 가공하는 단계를 거친 후, 종자 단결정과 접합함에 의하여, 단결정 가공 공정을 거치지 않고 원하는 형상을 가지는 단결정을 제조하는 방법을 포함하는 것임을 특징으로 하는 페로브스카이트형 구조 산화물의 단결정 성장 방법.

12. 제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 단계(a) 이전에 다결정체에 첨가물을 첨가하거나 액상량을 변화시키거나 다결정체의 소결온도, 소결 분위기와 소결 압력 등을 변화시켜, 기공률과 기공의 크기와 모양이 다른 다결정체를 제조하는 단계를 더 포함하여, 종자 단결정과 접합시키고 열처리하여, 다결정체에서 성장하는 단결정내부의 기공률과 기공의 크기와 모양을 제어하고, 기공을 포함하지 않는 완전히 치밀화된 단결정과 다양한 기공률을 가지는 단결정을 제조하는 단계를 포함하는 것임을 특징으로 하는 페로브스카이트형 구조 산화물의 단결정 성장 방법.

13. 제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 단계(a)에서 페로브스카이트형 구조 산화물 다결정체는, 페로브스

카이트 구조에 고용이 되는 용질 원소군으로부터 선택된 하나 또는 그 이상이 첨가된 페로브스카이트형 구조 산화물 다결정체를 이용하여, 각각 조성이 불연속적으로 또는 연속적으로 변하는 조성구배가 있는 다결정체인 것임을 특징으로 하는 페로브스카이트형 구조 산화물의 단결정 성장 방법.

14. 제 1 항 또는 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 단계(a)에서 (111) 이중 쌍정(Double Twin)을 포함하는 티탄산바륨 단결정을 종자 단결정으로 이용하여 (111) 이중 쌍정(Double Twin)이 다결정체와 접합시키는 것임을 특징으로 하는 페로브스카이트형 구조 산화물의 단결정 성장 방법.

15. 제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 단계(b)에서 열처리 온도는, 티탄산바륨 단결정과 티탄산바륨 다결정체의 접합체를 이차 비정상 입성장 시작 온도보다 조금 낮은 온도에서 열처리하는 것임을 특징으로 하는 페로브스카이트형 구조 산화물의 단결정 성장 방법.

16. 제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 페로브스카이트형 구조 산화물 다결정체는, 페로브스카이트 구조와 고용체를 형성하는 BaO , Bi_2O_3 , CaO , CdO , CeO_2 , CoO , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , HfO_2 , K_2O , La_2O_3 , MgO , MnO_2 , Na_2O , Nb_2O_5 , Nd_2O_3 , NiO , PbO , Sc_2O_3 , SmO_2 , SnO_2 , SrO , Ta_2O_5 , TiO_2 , UO_2 , Y_2O_3 , ZnO , ZrO_2 로 이루어진 첨가물군으로부터 선택된 하나 또는 그 이상이 첨가된 페로브스카이트형 구조 다결정체인 것임을 특징으로 하는 페로브스카이트형 구조 산화물의 단결정 성장 방법.

17. 제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 단계(a)의 종자 단

결정은 판상형 또는 "┐"자형의 형태를 갖는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트형 구조 산화물 단결정 성장 방법.

18. 제 5 항에 있어서,

상기 비정상 입성장 시작 온도를 낮추는 물질은, Al_2O_3 , B_2O_3 , CuO , GeO_2 , Li_2O_3 , P_2O_5 , PbO , SiO_2 , V_2O_5 로 이루어진 첨가물 군으로부터 선택된 하나 또는 그 이상인 것임을 특징으로 하는 페로브스카이트형 구조 산화물의 단결정 성장 방법.

19. 제 6 항에 있어서,

상기 Pb 계 페로브스카이트형 구조 산화물 다결정체는, $(1-x)[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]-x[\text{PbTiO}_3]$ ($0 \leq x \leq 1$) (PMN-PT) 다결정체인 것임을 특징으로 하는 페로브스카이트형 구조 산화물의 단결정 성장 방법.

20. 제 19 항에 있어서,

상기 열처리, 상기 다결정체의 구성성분인 PbO 및 MgO 중에서 적어도 하나가 조성식보다 과량으로 첨가되는 조건 하에서 수행되는 것임을 특징으로 하는 페로브스카이트형 구조 산화물의 단결정 성장 방법.

21. 제 6 항에 있어서,

상기 Pb 계 페로브스카이트형 구조 산화물 다결정체는, $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) (PZT) 다결정체인 것임을 특징으로 하는 페로브스카이트형 구조 산화물의 단결정 성장 방법.

22. 제 21 항에 있어서,

상기 열처리는, 상기 다결정체의 구성성분인 PbO가 조성식보다 과량으로 첨가되는 조건 하에서 수행되는 것임을 특징으로 하는 페로브스카이트형 구조 산화물의 단결정 성장 방법.

23. 제 21 항에 있어서,

상기 열처리는, 나노 크기의 작은 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 분말 입자를 이용하여 수행되는 것임을 특징으로 하는 페로브스카이트형 구조 산화물의 단결정 성장 방법.

ABSTRACT

The invention relates to a method for growing single crystals of Perovskite Oxides. The method is characterized by comprising the steps of (a) contacting a Perovskite seed single with a Perovskite polycrystal and (b) heating the contacted crystals to grow the same structure as the single crystal into the polycrystal, the heating is controlled under conditions which abnormal grains growth is induced in the contacted portion while repressed in the inside of the polycrystal. The method for growing single crystals of Perovskite Oxides according to this invention has an advantage to provide an effective low cost in manufacturing process for single crystals by using usual heat-treatment process without special equipments. The method for growing single crystals of Perovskite Oxides according to this invention can be also applicable to other material systems showing abnormal grain growth behavior.